

**Untersuchungen zur Verteilung der Halogenide
des vierwertigen Titans, Zirkons und Hafniums
zwischen ihren wässrigen Lösungen
und organischen Lösungsmitteln**

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Walter Lennemann
aus Gladbeck

Bochum 1967

**Untersuchungen zur Verteilung der Halogenide
des vierwertigen Titans, Zirkons und Hafniums
zwischen ihren wässrigen Lösungen
und organischen Lösungsmitteln**

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der

Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

Walter Lennemann
aus Gladbeck

Bochum 1967

Dissertation eingereicht am 12. 6. 1967

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 7. 1967

Referent: Prof. Dr. H. Specker

Korreferent: Prof. Dr. G. Bergmann



Inhaltsübersicht

A. Einleitung

1. Die Lösungsmittelextraktion als Trennverfahren . . 1
2. Problemstellung. 3

B. Theoretischer Teil

1. Definition der verwendeten Begriffe. 5
2. Die zur Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen angewandten Methoden. 7
 - 2.1. Analyse der organischen Phase. 8
 - 2.2. Die logarithmische Methode 8
 - 2.3. Die Geradenmethode 10

C. Experimenteller Teil

1. Lösungsmittel und Reagentien 12
2. Zur Ausführung der Extraktionsuntersuchungen . . 12
3. Analytische Verfahren. 14
 - 3.1. Die Bestimmung von Zirkon und Hafnium. 14
 - 3.2. Die Bestimmung von Titan 17
 - 3.3. Die Bestimmung von Halogenid 18
4. Die Extraktion von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Chlorid. 18
 - 4.1. Literaturübersicht 18
 - 4.2. Abhängigkeit von der Azidität. 20
 - 4.3. Bestimmung der Tributylphosphatligandenanzahl. . 23
 - 4.4. Bestimmung der Chloridligandenanzahl 29
 - 4.5. Einfluß von Sulfationen auf die Extrahierbarkeit von Zirkon und Hafnium als Chlorid. . . . 31
5. Die Verteilung von Zirkon und Hafnium als Bromid 32
 - 5.1. Einfluß der Azidität auf die Verteilung von Zirkon und Hafnium als Bromid. 32
 - 5.2. Bestimmung der Tributylphosphatligandenanzahl. . 34
 - 5.3. Bestimmung der Bromidligandenanzahl. 36
6. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Jodid. 37
 - 6.1. Einfluß der Azidität auf die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Jodid 39
 - 6.2. Bestimmung der Jodidligandenanzahl 40

7. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat	42
7.1. Literaturübersicht	42
7.2. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat mit Tributylphosphat.	43
7.2.1. Einfluß der Azidität	43
7.2.2. Bestimmung der Thiocyanatligandenanzahl.	46
7.2.3. Bestimmung der Tributylphosphatligandenanzahl.	50
7.2.4. Formel der extrahierten Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Verbindungen	55
7.3. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) zwischen wässriger Thiocyanatlösung und Cyclohexanon	58
7.4. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat mit Isobutylmethylketon	59
8. Extraktion von Titan(IV)	61
8.1. Literaturübersicht	61
8.2. Die Extraktion von Titan(IV) als Chlorid	62
8.2.1. Bestimmung der Solvensligandenanzahl der mit Tributylphosphat extrahierten Verbindung	62
8.2.2. Versuche zur Bestimmung der Chloridliganden- zahl	66
D. Diskussion der Ergebnisse	70
E. Zusammenfassung	88
F. Literaturverzeichnis.	91

1. Die Lösungsmittlextraktion als Trennverfahren

Die moderne Technik stellt die analytische und präparative Chemie immer mehr vor Aufgaben, die mit den älteren chemischen Trennungsmethoden, wie Fällung, Destillation, Kristallisation oder elektrolytische Abscheidung selbst unter äußerst großem Arbeits- und Zeitaufwand nur unzulänglich zu lösen wären. So enthielt z.B. das für die Atomgewichtsbestimmung des Hafniums als Ausgangsmaterial dienende Präparat, das durch 5000 Kristallisationen gewonnen worden war, noch 0,5 % Zirkondioxid¹⁾. In den letzten zwei Jahrzehnten sind aber die Ansprüche an den Reinheitsgrad vieler Werkstoffe derartig gestiegen, daß technisch hergestellte Metalle mit einem Reinheitsgrad von 99,999 % heute keine Seltenheit mehr sind. Bei Halbleitern gehen die Reinheitsforderungen so weit, daß der Gehalt an zufällig vorhandenen Verunreinigungen unter 10^{-6} bis 10^{-8} % betragen soll. Zur Trennung von Stoffen mit sehr ähnlichen Eigenschaften, zur Anreicherung oder Isolierung kleinster Spuren aus großen Überschüssen an Hauptbestandteilen sowie zur Reinstdarstellung von Stoffen durch Abtrennung der Verunreinigungen stehen inzwischen Methoden zur Verfügung, die bei verhältnismäßig wenig Arbeitsgängen die älteren Methoden in der Trennwirkung weitaus übertreffen. Diese Methoden waren zwar im Prinzip auch früher schon bekannt, wurden aber erst wieder aufgegriffen und zu ihrer jetzigen Leistungsfähigkeit vervollkommenet, nachdem ein dringender Bedarf an Reinststoffen die Entwicklung solcher hochwirksamen Trennungsmethoden erforderlich machte. Neben der Chromatographie, dem Ionenaustausch und dem Zonenschmelzen hat sich hier ganz besonders die Verteilung zwischen zwei flüssigen, begrenzt mischbaren Phasen, auch Lösungsmittlextraktion genannt, als modernes Trennverfahren bewährt.

Die ersten systematischen Untersuchungen über die Verteilung von Metallen zwischen ihren wässrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln, die von W. Fischer und Mitarbeitern durchgeführt wurden, brachten einen großen Fortschritt für die bis dahin sehr mühsame Trennung der Seltenen Erden²⁾³⁾. Weiter

gelang W. Fischer und Mitarbeitern auf diese Weise die nicht weniger schwierige Trennung von Zirkon und Hafnium⁴⁾⁵⁾⁶⁾. Die Lösungsmittelextraktion wurde nun auch von anderen Autoren auf viele chemische Trennungsprobleme mit Erfolg angewandt. Überragende Bedeutung erlangte diese Methode für die Reinstdarstellung des Urans⁷⁾, für die Aufarbeitung von Kernspaltprodukten⁸⁾ und für die Trennung der Aktiniden⁹⁾⁻¹⁷⁾. Diese Erfolge lösten eine große Zahl von weiteren Untersuchungen aus, mit dem Ziel, die Extrahierbarkeit möglichst vieler Elemente kennenzulernen. Die Kenntnis der Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren, mit deren Bestimmung man sich bei der überwiegenden Mehrzahl dieser Arbeiten begnügte, ermöglicht aber noch nicht die Vorhersage der günstigsten Arbeitsbedingungen für den analytischen Einzelfall. Will man langwierige Vorversuche vermeiden, so muß man hierzu den Mechanismus des Verteilungsvorgangs kennen. Zu diesem Zweck wurde bereits in einigen Arbeiten die Zusammensetzung der bei der Verteilung in der organischen Phase entstehenden Verbindungen untersucht¹⁸⁾⁻²¹⁾. Insbesondere verfolgen H. Specker und Mitarbeiter das Ziel, die Verteilungsreaktionen der Metallhalogenide chemisch und thermodynamisch aufzuklären²²⁾⁻²⁷⁾.

Für die Extraktion von Metallhalogeniden eignen sich organische Lösungsmittel, deren Molekeln ein Sauerstoffatom als Elektronendonator enthalten. Daß diese Eignung unmittelbar mit den Donatoreigenschaften des Sauerstoffs zusammenhängt, läßt sich aus den Infrarotspektren von Extrakten entnehmen. Specker und Mitarbeiter konnten zeigen²²⁾, daß die C=O-Valenzschwingungsbande bei Cyclohexanon-Extrakten bzw. P=O-Valenzschwingungsbande bei Tributylphosphat-Extrakten gegenüber den entsprechenden Banden der reinen Lösungsmittel verschoben sind. Richtung und Größe der Verschiebung zeigen an, daß die Lösungsmittelmolekeln über den Sauerstoff komplexchemisch als Liganden an das Metallatom gebunden sind. Gelingt es nun, die Halogenidligandenzahl und die Anzahl der koordinativ gebundenen Solvensmolekeln zu bestimmen, so kann man aus den Gleichgewichtsaktivitäten der reagierenden Kom-

- A.
1.
2.

ponenten die Bildungskonstante der extrahierten Komplexverbindung formulieren. Ständen für alle Konzentrationsverhältnisse des Verteilungssystems die Aktivitätskoeffizienten der Reaktionspartner zur Verfügung, so hätte man mit der Bildungskonstanten das Verteilungssystem völlig in der Hand. Für jede beliebige Kombination von vorgegebenen Konzentrationen der Reaktionspartner ließe sich dann der erreichbare Extraktionsgrad berechnen, und umgekehrt ließe sich für jeden gewünschten Extraktionsgrad die hierzu vorzugebende Konzentration eines der Reaktionspartner bei beliebiger Wahl der Konzentrationen der übrigen Reaktionspartner berechnen. Im allgemeinen sind aber die Aktivitätskoeffizienten der am Verteilungsgleichgewicht beteiligten Komponenten nicht bekannt, und man beherrscht das Verteilungssystem nur größenordnungsmäßig. Die Bildungskonstante eines Metallhalogenid-Solvens-Addukts kann außerdem als ein näherungsweise konzentrationsunabhängiges Maß für das Extraktionsvermögen des betreffenden Lösungsmittels bei gegebenem Metallhalogenid betrachtet werden oder bei gegebenem Metall-Solvens-Paar zum Vergleich der Extrahierbarkeit der verschiedenen Halogenide dienen.

2. Problemstellung

Nachdem Specker und Mitarbeiter bereits die Halogenide der Elemente anderer Gruppen des Periodensystems zusammenhängend in ihrem Verteilungsverhalten untersucht²²⁾⁻²⁷⁾ und so einen übersichtlichen Vergleich dieser Elemente untereinander ermöglicht haben, soll mit der vorliegenden Arbeit ein Beitrag zur Aufklärung des Verteilungsverhaltens der Halogenide der IVa-Gruppenelemente geleistet werden.

Bisher ist lediglich über die Verteilung der IVa-Gruppenelemente als Chlorid berichtet worden. In dieser Arbeit sollen dagegen auch die Unterschiede im Verteilungsverhalten beim Übergang zu den Bromiden und Jodiden untersucht werden.

Gegenüber der Verteilung der Chloride hat die Verteilung der Thiocyanate, insbesondere von Zirkon(IV) und Hafnium(IV), in der analytischen und präparativen Praxis eine große Bedeutung erlangt. Die Thiocyanate lassen sich bekanntlich in ihren Eigenschaften vielfach unter die Halogenide einordnen und werden gelegentlich als "Pseudohalogenide" mit den Halogeniden verglichen. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat wird daher ebenfalls untersucht.

Als organische Lösungsmittel werden Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon verwendet.

1. Definition der verwendeten Begriffe

Nach dem Nernst'schen Verteilungssatz verteilt sich eine Substanz zwischen ihrer wässrigen Lösung und einem organischen Lösungsmittel in der Weise, daß das Verhältnis zwischen der in der organischen Phase sich einstellenden Konzentration c_o und der in der wässrigen Phase sich einstellenden Konzentration c_w eine für das System charakteristische Konstante ist, die nur von Druck und Temperatur, nicht aber von der Gesamtmenge der beteiligten Stoffe abhängt:

$$\frac{c_o}{c_w} = K_{(p,T, \text{System})} \quad (1)$$

Der Nernst'sche Verteilungssatz ist in dieser einfachen Form auf Extraktionsgleichgewichte nur dann anzuwenden, wenn die Substanz auf die beiden Lösungsmittel unter Beibehaltung ihrer Molekelgröße verteilt wird. Diese Voraussetzung ist jedoch bei vielen Verteilungssystemen, insbesondere bei der Verteilung anorganischer Metall-Ionen aus wässrigen Lösungen mit organischen Lösungsmitteln, nicht erfüllt. Infolge von Dissoziation und Assoziation, durch Reaktion mit den Lösungsmittelmolekeln (Solvatation) oder in Abhängigkeit von der Azidität können von derselben Substanz in einer oder in beiden Phasen mehrere Teilchenarten zugleich auftreten. Grundsätzlich kann man auch dann noch jeder einzelnen Teilchenart einen konzentrationsunabhängigen, individuellen Verteilungskoeffizienten K zuordnen. Durch das komplexe Verhalten der zahlreichen Faktoren, die auf die Verteilung von Einfluß sein können, sind die einzelnen Verteilungskoeffizienten K aber nur in seltenen Fällen zu bestimmen. Leicht zugänglich ist dagegen der sogenannte "praktische Verteilungskoeffizient" D . Dieser ist auf die analytisch bestimmbare Gesamtkonzentration $\sum c$ des Metalls in der organischen und in der wässrigen Phase bezogen, ohne den Bindungszustand zu berücksichtigen:

$$\frac{\sum c_o}{\sum c_w} = D \quad (2)$$

Wenn die Substanz in beiden Phasen in einundderselben Molekelart vorkommt, wird der praktische Verteilungskoeffizient D identisch mit dem thermodynamisch exakt definierten Verteilungskoeffizienten K . Als summarischer Ausdruck für alle in den Verteilungsmechanismus eingreifenden Gleichgewichte ist die durch das Verhältnis der analytischen Konzentrationen definierte Größe D im Gegensatz zu K oft konzentrationsabhängig.

Zur Kennzeichnung der Extrahierbarkeit einer Substanz verwendet man neben dem praktischen Verteilungskoeffizienten D noch den Extraktionsgrad E , der die prozentuale Verteilung der Substanz angibt. Er ist definiert als das Verhältnis der extrahierten Menge m_o zur vorgegebenen Gesamtmenge M der verteilten Substanz:

$$\frac{m_o}{M} \cdot 100 = \frac{m_o}{m_o + m_w} \cdot 100 = E \quad [\%] \quad (3)$$

Verteilungskoeffizient und Extraktionsgrad sind verknüpft durch die Beziehung:

$$\frac{D \cdot V_o}{D \cdot V_o + V_w} \cdot 100 = E \quad [\%] \quad (4)$$

Bei Volumengleichheit der Phasen vereinfacht sich Gleichung (4) zu

$$\frac{D}{D+1} \cdot 100 = E \quad [\%] \quad (5)$$

Der Extraktionsgrad dient ebenso wie der Verteilungskoeffizient zur analytischen Bewertung von Verteilungsverfahren, ist aber anschaulicher als der Verteilungskoeffizient.

B.
1.
2.

- 7 -

Als Maß für die Trennung zweier Substanzen durch Extraktion wird der Trennfaktor β angegeben. Er ist definiert als das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten der Substanzen A und B:

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \quad (6)$$

Je größer β ist, umso besser ist die Trennmöglichkeit durch Extraktion und umso kleiner ist die Zahl der anzuwendenden Verteilungsschritte.

2. Die zur Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen angewandten Methoden

Für ideale Extraktionsbedingungen stehen mehrere Untersuchungsverfahren zur Verfügung, mit denen man die Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen bestimmen kann. Dazu gehören z.B. die von Specker und Jackwerth auf die Analyse extrahierter Metallhalogenide übertragene Methode der kontinuierlichen Variation und die von denselben Autoren entwickelte Methode der konduktometrischen Extraktionstitration²⁸⁾. Diese Verfahren führen jedoch nur dann zu sicheren Aussagen, wenn bereits aus verdünnten Lösungen bei Gegenwart vergleichbarer Konzentrationen der Reaktionspartner eine merkliche Verteilung der gebildeten Verbindungen ohne nennenswerte Blindextraktion der Einzelkomponenten auftritt. Titan(IV), Zirkon(IV) und Hafnium(IV) sind jedoch erst in Gegenwart großer Überschüsse der wirksamen Halogenidkomponente in nennenswertem Maße extrahierbar, dagegen noch nicht aus Lösungen, in denen die Konzentrationen der Metall-Ionen und der Halogenid-Ionen der Größenordnung nach gleich sind. Die soeben erwähnten Untersuchungsmethoden schieden daher zur Aufklärung der hier vorliegenden Verteilungsmechanismen aus. Die Halogenidligandenzahlen konnten nur durch Einzel-

- B.
- 2.
- 2.1.
- 2.2.

analysen der organischen Phase ermittelt werden, und zwar bei solchen Konzentrationsverhältnissen, bei denen die Blindextraktion der Halogenidkomponente möglichst niedrig im Vergleich zur Metallextraktion war. Die Solvensligandenzahlen konnten nach der logarithmischen Methode und nach der Geradenmethode bestimmt werden.

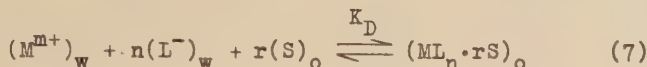
2.1. Analyse der organischen Phase

Die Analyse der organischen Phase liefert das Konzentrationsverhältnis $c_L:c_M$, von Liganden- zu Metall-Ionen. Dieses Verhältnis ist aber nur dann gleich der gesuchten Ligandenzahl, wenn L nicht merklich blind extrahiert wird. Bei den Verteilungsgleichgewichten, die in dieser Arbeit untersucht wurden, ist der Anteil der blind extrahierten Ligandenkomponente oft um ein Vielfaches größer als die Menge, die der extrahierten Verbindung entspricht. Die Blindextraktion läßt sich durch Verdünnen des organischen Lösungsmittels mit Benzol als innerem Verdünnungsmittel so weit zurückdrängen, als hierdurch die Verteilung der interessierenden Metallverbindung nicht zu weit herabgesetzt wird. Andererseits läßt sich durch Erhöhen der vorgegebenen Metallkonzentration eine Erniedrigung des relativen Anteils der blind extrahierten Ligandenkomponente erreichen. Kann die Blindextraktion auch hierdurch nicht auf einen vernachlässigbaren Anteil herabgedrückt werden, so müssen die gefundenen organischen Ligandenkonzentrationen durch Abzug der unter sonst gleichen Bedingungen gefundenen Blindwerte korrigiert werden.

2.2. Die logarithmische Methode

Diese Methode wurde zuerst von Bent und French²⁹⁾ auf die Untersuchung von Komplexen in wässriger Lösung angewandt und später von Huffman und Beaufait³⁰⁾ auf Zweiphasensysteme übertragen. Die logarithmische Methode beruht auf folgenden mathematischen Überlegungen:

Die Extraktion des Metalls M als Metallhalogenid-Solvens-Addukt mit n Halogenid-Liganden L und r Solvens-Liganden S stellt eine heterogene Verteilungsreaktion dar mit der Gleichgewichtskonstanten K_D :



$$K_D = \frac{[ML_n \cdot rS]_o}{[M^{m+}]_w \cdot [L^-]_w^n \cdot [S]_o^r} \quad (8)$$

Wird nur der eine Komplex $ML_n \cdot rS$ extrahiert, so kann man für den Quotienten $\frac{[ML_n \cdot rS]_o}{[M^{m+}]_w}$ den praktischen Verteilungskoeffizienten D einsetzen. Aus Gleichung (8) erhält man dann

$$K_D = \frac{D}{[L^-]_w^n \cdot [S]_o^r} \quad (9)$$

Durch Logarithmieren ergibt sich

$$\log D = \log K_D + n \log [L^-]_w + r \log [S]_o \quad (10)$$

Wählt man die Versuchsbedingungen so, daß D sehr klein bleibt und somit die Anfangskonzentrationen sich nur geringfügig ändern, so kann man die Gleichgewichtskonzentrationen $[L^-]_w$ und $[S]_o$ mit guter Näherung durch die Gesamtkonzentrationen $(C_L)_w$ und $(C_S)_o$ ersetzen und erhält

$$\log D = \log K_D + n \log (C_L)_w + r \log (C_S)_o \quad (11)$$

Zur Bestimmung der Solvensligandenanzahl r hält man die Zusammensetzung der wässrigen Phase konstant, variiert in der

B.
2.2.
2.3.

- 10 -

organischen Phase die Lösungsmittelkonzentration in einem inerten Lösungsmittel und trägt $\log D$ gegen $\log (C_S)_O$ auf. Unter diesen Voraussetzungen ist die Summe $\log K_D + n \log (C_L)_W$ = A konstant, und man erhält gemäß der Gleichung

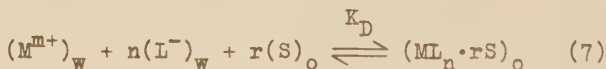
$$\log D = A + r \log (C_S)_O \quad (12)$$

eine Gerade, deren Steigung gleich der Solvensligandenzahl ist. Der Ordinatenabschnitt ist gleich $A = \log K_D + n \log (C_L)_W$ und erlaubt die Bestimmung der Verteilungskonstanten K_D .

2.3. Die Geradenmethode

Diese Methode wurde von Asmus³¹⁾ zur Bestimmung der Zusammensetzung von Komplexen in wässriger Lösung entwickelt und von Specker³²⁾ auf zweiphasige Systeme übertragen.

Die mathematische Ableitung der Geradenmethode geht wiederum aus von der heterogenen Verteilungsreaktion



mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K_D = \frac{[ML_n \cdot rS]_O}{[M^+]_W \cdot [L^-]_W^n \cdot [S]_O^r} \quad (8)$$

Unter der Voraussetzung, daß nur sehr wenig extrahiert wird und somit die durch die Verteilung bedingte Änderung der Ausgangskonzentrationen vernachlässigbar klein ist, können die Gleichgewichtskonzentrationen mit den vorgegebenen Konzentrationen gleichgesetzt werden. Da außerdem die Konzentration des extrahierten Komplexes identisch mit der Metallkonzentration der organischen Phase ist, erhält man für die

Verteilungskonstante:

$$K_D = \frac{(c_M)_o}{(c_M)_w \cdot (c_L)_w^n \cdot (c_S)_o^r} \quad (13)$$

Man kann umformen zu

$$\frac{1}{(c_S)_o^r} = K_D \cdot (c_M)_w \cdot (c_L)_w^n \cdot \frac{1}{(c_M)_o} \quad (14)$$

Variiert man $(c_S)_o$ und hält $(c_M)_w$ und $(c_L)_w$ konstant, so entspricht diese Gleichung der Geradenformel $y = ax$. Trägt man also reziproke Potenzen der variierten organischen Lösungsmittelkonzentrationen gegen die reziproken Werte der gefundenen organischen Metallkonzentrationen auf, so erhält man nur dann eine Gerade, wenn der Exponent mit der in der Reaktionsgleichung auftretenden Solvensligandenzahl identisch ist.

Aus der Geradensteigung $a = K_D \cdot (c_M)_w \cdot (c_L)_w^n$ kann man außerdem die Verteilungskonstante K_D bestimmen.

C. Experimenteller Teil

1. Lösungsmittel und Reagentien

Die organischen Lösungsmittel Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon standen als technische Handelsprodukte zur Verfügung und wurden durch Destillation gereinigt. Die im Tributylphosphat enthaltenen sauren Veresterungsprodukte wurden vor der Destillation weitgehend durch Ausschütteln mit 2 m Natriumkarbonatlösung und Wasser entfernt. Die wesentlichen physikalischen Daten der verwendeten Extraktionsmittel sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Zirkonlösungen wurden aus käuflichem analysenreinem Zirkonylchlorid-Oktahydrat angesetzt. Die entsprechende Hafniumverbindung war im Handel nicht erhältlich und wurde aus Hafnium-Metall hergestellt. Die Titanlösungen wurden durch Lösen von Titanylsulfat in Salzsäure hergestellt. Der Metallgehalt dieser Lösungen wurde gravimetisch durch Glühen und Wägen des durch Fällern mit Ammoniak erhaltenen Niederschlages bestimmt, bei Zirkon und Hafnium außerdem durch komplexometrische Titration.

2. Zur Ausführung der Extraktionsuntersuchungen

Die Verteilung der Substanzen zwischen wässriger Lösung und organischem Extraktionsmittel wurde durch Ausschütteln im Scheidetrichter vorgenommen. Gewöhnlich wurden 50 ml wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen an organischem Lösungsmittel bei Zimmertemperatur extrahiert. Die Schütteldauer betrug im allgemeinen drei Minuten. Da sich besonders bei der Extraktion mit konzentrierten Tributylphosphatlösungen -Verdünnungsmittel war Benzol- letzte Wasserreste aus der organischen Phase nur langsam absetzten, wurden die Phasen vor der Analyse nach erfolgter Vortrennung im Scheidetrichter in Zentrifugen-

Lösungsmittel	Tributyl- phosphat	Cyclohexanon	Isobutyl- methyleketon
Molgewicht	266,32	98,14	100,16
Dichte d^{20}_{40} [g·cm ⁻³]	0,974	0,948	0,801
Siedepunkt [°C] (760 mm Hg) (15 mm Hg)	289 160	156,7	115,9
Brechungsindex n_D^{20}	1,424	1,451	1,396
Dielektrizitätskonstante ϵ^{20}	7,9	15,74	13,11
Viskositätskoeffizient $\eta[\text{cp}]$	3,41 (η^{25})	2,453 (η^{15})	0,585 (η^{20})
ΔV_0 beim Mischen mit Wasser	+ 6 %	- 5,8 %	- 1,2 %

Tabelle 1: Physikalische Daten der verwendeten
Extraktionsmittel

- C.
- 2.
- 3.
- 3.1.

gläser abgefüllt und in einer Motorzentrifuge (max. 5000 U/min) kurzzeitig zentrifugiert. Die nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichts interessierenden Metallkonzentrationen der beiden Phasen wurden mittels photometrischer Verfahren bestimmt. Zur Untersuchung der organischen Phase wurde aus aliquoten Teilen die gelöste Substanz mit Wasser zurückextrahiert. Durch dreimaliges Schütteln war dies in allen Fällen quantitativ möglich.

3. Analytische Verfahren

Die Bestimmung von Ligandenzahlen nach der logarithmischen Methode oder nach der Geradenmethode ist nur möglich, wenn die Änderung der vorgegebenen Konzentration durch die Verteilungsreaktion vernachlässigbar klein bleibt. Man muß also die Versuchsbedingungen so wählen, daß nur sehr kleine Metallmengen in die organische Phase extrahiert werden. Die Analyse derartig kleiner Metallkonzentrationen erfordert einerseits hinreichend empfindliche Bestimmungsverfahren. Andererseits sollen die in Betracht kommenden analytischen Bestimmungsverfahren einfach und zeitsparend ausführbar sein, da die Extraktionsversuche möglichst oft unter variierten Konzentrationsverhältnissen durchgeführt werden müssen. Photometrische Verfahren erfüllen diese Bedingungen ganz besonders gut und wurden daher zur Bestimmung der Metallkonzentrationen herangezogen.

3.1. Die Bestimmung von Zirkon und Hafnium

Zirkon und Hafnium bilden mit Xylenolorange in mineralsaurer Lösung einen wasserlöslichen, intensiv roten Komplex. Hierauf gründen sich die von Cheng ausgearbeiteten Verfahren zur Bestimmung von Zirkon und Hafnium³³⁾. Das Absorptionsmaximum

beider Komplexe liegt bei 535 nm. In salzsaurer Lösung erreicht der Zirkon-Xylenolorange-Komplex eine maximale Farbentwicklung bei einer Azidität von 0,5 bis 0,8 m Salzsäure und der Hafnium-Xylenolorange-Komplex bei einer Azidität von 0,3 m Salzsäure. Xylenolorange selbst ist gelb und besitzt ein Absorptionsmaximum bei 437 nm, dessen Flanke sich noch bis auf das Absorptionsmaximum der Metallkomplexe erstreckt. Die Extinktion des Zirkon- bzw. Hafnium-Xylenolorange-Komplexes wurde daher bei 546 nm gemessen, wo die Absorptionsbande des reinen Farbstoffs sich nur noch geringfügig auswirkte.

Die Eichkurven wurden nach der folgenden Vorschrift aufgenommen:

In ein 25ml-Kölbchen werden die zu analysierende Probe, 2 ml (für die Zirkonbestimmung) bzw. 3 ml (für die Hafniumbestimmung) einer 0,05-prozentigen wässrigen Xylenolorangelösung und so viel Salzsäure gegeben, daß die Azidität der Lösung nach Auffüllen mit Wasser auf 25 ml 0,65 m Salzsäure (für die Zirkonbestimmung) bzw. 0,3 m Salzsäure (für die Hafniumbestimmung) beträgt. Nach einer Standzeit von 12 Stunden wird in einer 1cm-Küvette bei 546 nm die Extinktion gemessen.

Die Eichkurve von Zirkon (Abb. 1) verläuft erst oberhalb der Konzentration von 1 μg Zr/ml linear, während sie unterhalb dieser Konzentration in Richtung höherer Extinktionswerte gekrümmt ist. Die Eichkurve von Hafnium (Abb. 2) ist noch stärker gebogen und verläuft erst oberhalb der Konzentration von 2 μg Hf/ml linear. Im linearen Bereich beträgt die Molarextinktion des Zirkon-Xylenolorange-Komplexes $\epsilon_{546} = 3,61 \cdot 10^4$ [$1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] und die des Hafnium-Xylenolorange-Komplexes $\epsilon_{546} = 3,66 \cdot 10^4$ [$1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].

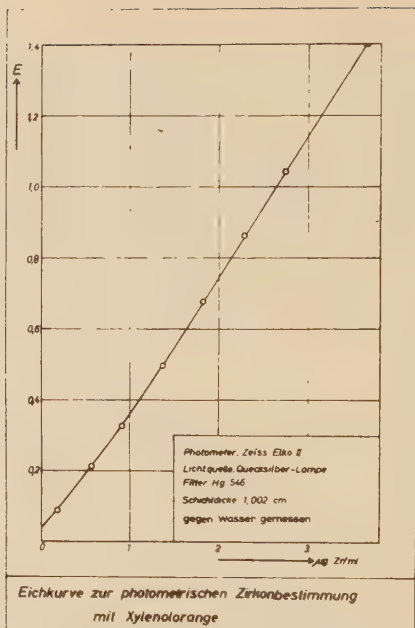


Abb. 1

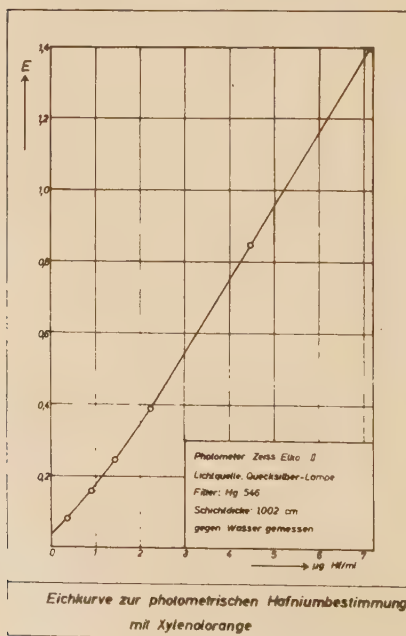


Abb. 2

3.2. Die Bestimmung von Titan

Titan wurde nach einem von Yoe und Armstrong³⁴⁾ entwickelten und von Rigg und Wagenbauer³⁵⁾ verbesserten photometrischen Verfahren bestimmt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß das farblose Tiron mit Titan(IV) im pH-Bereich von 1 bis 6 einen wasserlöslichen, zitronengelben Komplex bildet. Die Eichgerade wurde nach folgender Vorschrift aufgenommen:

Die Probelösung wird mit 5 ml einer 5-prozentigen wässrigen Tironlösung versetzt und mit Ammoniaklösung gegen Spezialindikatorpapier auf pH= 3,8 neutralisiert. Nach Zugabe von 25 ml Pufferlösung (pH=3,8; hergestellt durch Mischen von 1000 ml 1 m Natriumacetatlösung mit 390 ml Eisessig) wird mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Nach einer Stunde wird in einer 1cm-Küvette bei 380 nm die Extinktion gemessen. Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist von 0 bis 3 $\mu\text{g Ti/ml}$ erfüllt, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist. Die Molarextinktion hat den Wert $\epsilon_{380} = 1,46 \cdot 10^4 \text{ [l.Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$.

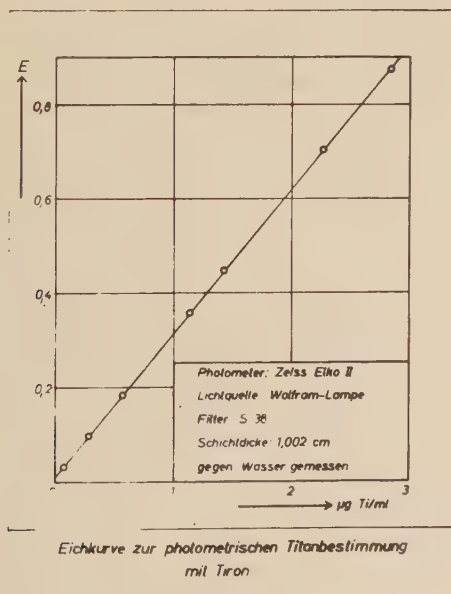


Abb. 3

3.3. Die Bestimmung von Halogenid

Zur Ermittlung der Halogenidligandenzahl der extrahierten Komplexe wurde die Halogenidkonzentration der organischen Phase bestimmt. Als Analysenmethode diente die Titration nach Volhard mit 0,1 m Ammoniumthiocyanat-Lösung nach Vorgabe eines abgemessenen Überschusses an 0,1 m Silbernitrat-Lösung.

4. Die Extraktion von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Chlorid

4.1. Literaturübersicht

Zirkon und Hafnium lassen sich aus salzsaurer Lösung durch Extraktion mit Thenoyltrifluoraceton von anderen Elementen abtrennen³⁶⁾. Hierbei werden Zirkon und Hafnium ebenso wie bei der Extraktion mit anderen Chelatbildnern als Chelate verteilt, die kein Chlorid enthalten. Dagegen dürfte es sich bei der Abtrennung von Zirkon und Hafnium durch Extraktion mit Methyl-di-n-oktylamin aus stark salzsaurer Lösung³⁷⁾ um eine Salzbildung der anionischen Metall-Chlorokomplexe mit dem langkettigen Amin handeln. Ähnlich könnte bei der Verteilung von Zirkon und Hafnium zwischen ihren salzsauren Lösungen und Alkylphosphorsäuren, z.B. bei der Bestimmung von Zirkon durch Extraktion mit Dibutylphosphorsäure aus 1 m salzsaurer Lösung³⁸⁾, Salzbildung maßgebend sein, mit dem Unterschied, daß hier das Metall als Kation reagiert. Daneben besteht aber auch die Möglichkeit, daß die Phosphorylgruppe an dem Verteilungsvorgang beteiligt ist, jedoch sind Untersuchungen über den Mechanismus der Extraktion von Zirkon und Hafnium mit Alkylphosphorsäuren nicht bekannt. Besonders große Bedeutung als Extraktionsmittel für Zirkon und

Hafnium haben einige neutrale organische Phosphorylverbindungen. So bestimmten Young und White³⁹⁾ Zirkon durch Extraktion mit Tri-n-octylphosphinoxid aus 7 m Salzsäure. Ishimori und Mitarbeiter⁴⁰⁾ isolierten Zirkon und Niob aus Kernspaltprodukten durch Extraktion mit Tri-n-butylphosphat aus 8 bis 10 m Salzsäure.

Die erste Arbeit über den Mechanismus der Extraktion von Zirkon- und Hafniumchloriden mit organischen Lösungsmitteln stammt von Levitt und Freund⁴¹⁾. Sie untersuchten die Verteilung von Zirkon zwischen salzsauren Lösungen und benzolischen Tributylphosphatlösungen in einem Aziditätsbereich der wässrigen Phase von 6,4 bis 11,3 m Salzsäure und fanden, daß das Verhältnis Zirkon : Chlor : Tributylphosphat in der extrahierten Verbindung gleich 1:4:2 ist. Damit sahen sie die Formel $ZrCl_4 \cdot 2TBP$ für die extrahierte Verbindung als erwiesen an. Yagodin und Mitarbeiter⁴²⁾ untersuchten die Zusammensetzung der Verbindung, die aus einer 9,5 m salzsauren, an Zirkonylchlorid gesättigten Lösung mit Tributylphosphat extrahiert wird und fanden ebenfalls das Verhältnis Zirkon : Chlorid : Tributylphosphat gleich 1:4:2. Darüber hinaus untersuchten sie die extrahierte Verbindung aber auch auf ihren Gehalt an Protonen und fanden das Verhältnis von Zirkon zu Protonen gleich 1:2. Daraus folgerten diese Autoren, daß in der extrahierten Verbindung nicht vier sondern nur zwei Chloridionen direkt an ein Zirkonatom gebunden sind und die übrigen zwei Chloridionen als locker gebundener Chlorwasserstoff vorliegen. Für die extrahierte Verbindung wäre demnach die Formel $Zr(OH)_2Cl_2 \cdot 2TBP \cdot 2HCl$ denkbar. Mit den folgenden Untersuchungen sollten Zirkon und Hafnium in ihrem Verhalten bei der Extraktion aus ihren salzsauren Lösungen verglichen werden.

4.2. Abhängigkeit von der Azidität

Mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon konnten Zirkon und Hafnium aus chloridhaltigen Lösungen nicht in nachweisbaren Mengen extrahiert werden. Mit Tributylphosphat dagegen wurde je nach der Azidität eine mehr oder weniger gute Extrahierbarkeit beobachtet. Der Einfluß der Azidität auf die Extraktion von Zirkon und Hafnium als Chlorid mit Tributylphosphat ist aus Abb. 4 zu ersehen.

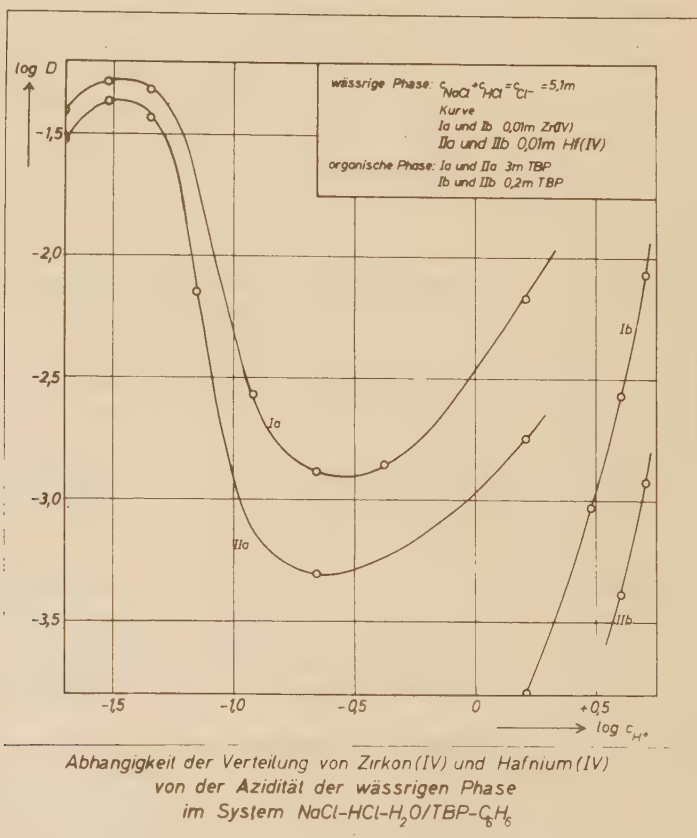


Abb. 4

Da Vorversuche ergeben hatten, daß sämtliche Mineralsäuren die Extraktion von Zirkon und Hafnium entweder positiv oder negativ beeinflussen und somit keine inerte Säure zur Verfügung stand, wurden zur Variierung der Azidität bei gleichzeitig konstant zu haltender Chloridkonzentration die Salzsäure- und die Natriumchloridkonzentration gegenläufig zwischen 0 und 5,1 Mol/l variiert, so daß für die insgesamt vorgegebene Chloridkonzentration C_{Cl^-} stets galt

$$C_{Cl^-} = C_{HCl} + C_{NaCl} = 5,1 \text{ Mol/l}$$

Aus Abb. 4 kann man entnehmen, daß der Verteilungskoeffizient der Zirkon- bzw. Hafniumextraktion bei einer Salzsäurekonzentration von 0,03 Mol/l ein Maximum besitzt und mit weiter zunehmender Salzsäurekonzentration nach Durchlaufen eines Minimums bei 0,2 m Salzsäure wieder ansteigt. Bei einer Salzsäurekonzentration von 1,6 Mol/l hatte die Extrahierbarkeit des Zirkons und Hafniums bereits so weit zugenommen, daß die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Azidität statt mit 3 m Tributylphosphat nun mit 0,2 m Tributylphosphat weiterverfolgt werden konnte. Dies war darum zweckmäßig, weil die Mischbarkeit von Tributylphosphat mit Wasser und damit die Phasenvolumenänderung bei der Extraktion, die mit der Säurekonzentration stark zunimmt, mit kleiner werdender Tributylphosphatkonzentration vernachlässigbar wird. Bei den höheren Säurekonzentrationen waren also die bei der Extraktion mit 0,2 m Tributylphosphat erhaltenen Verteilungskoeffizienten exakter und daher besser miteinander vergleichbar als die bei der Extraktion mit 3 m Tributylphosphat zu erhaltenden Verteilungskoeffizienten.

Bei Abwesenheit von Alkalichlorid, wenn die wässrige Phase also Chlorid ausschließlich als Salzsäure enthält, ist unterhalb einer Salzsäurekonzentration von 3 Mol/l überhaupt keine Extrahierbarkeit von Zirkon oder Hafnium zu beobachten. Bei einer Azidität der wässrigen Phase von 3 m Salzsäure setzt die Extrahierbarkeit von Zirkon aus 0,01 molarer Lösung mit

2 m Tributylphosphat bei einem Verteilungskoeffizienten von $D = 9 \cdot 10^{-5}$ schwach ein, während die Extrahierbarkeit von Hafnium noch geringer ist. Von einer Azidität von 4 m Salzsäure an läßt sich das Ansteigen der Verteilungskoeffizienten von Zirkon und Hafnium mit wachsender Salzsäurekonzentration bereits bei der Extraktion mit 0,2 m Tributylphosphat verfolgen, wie Tabelle 2 zeigt.

$(C_{\text{HCl}})_{\text{H}_2\text{O}}$ [Mol/l]	D_{Zr}	D_{Hf}
4,0	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
5,1	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
6,0	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
8,0	$2,6 \cdot 10^2$	$8,8 \cdot 10^1$

Tabelle 2: Abhängigkeit der Extraktion von 0,01 m Zirkon(IV) bzw. 0,01 m Hafnium(IV) mit 0,2 m Tributylphosphat von der vorgegebenen wässrigen Salzsäurekonzentration.

Die Tatsache, daß die Extrahierbarkeit von Zirkon und Hafnium bei einer Salzsäurekonzentration von 0,03 Mol/l ein Maximum besitzt und nach Durchlaufen eines Minimums erst bei höheren Salzsäurekonzentrationen wieder größer wird, deutet darauf hin, daß der Verteilungsmechanismus bei niedrigen Aziditäten ein anderer ist als bei hohen Aziditäten. Die Aufklärung des Mechanismus der Verteilung von Zirkon und Hafnium zwischen schwach sauren wässrigen Lösungen und Tributylphosphat war leider nicht möglich, da bei der hierzu nötigen Varlierung der Chloridkonzentration unterhalb 5 Mol, bzw. der Tributylphosphatkonzentration unterhalb 3 Mol/l kaum noch Zirkon oder Hafnium in der organischen Phase nachgewiesen werden können. Erst bei Salzsäurekonzentrationen von 5 Mol/l und mehr ist die Extrahierbarkeit von Zirkon und Ha

C.
4.2.
4.3.

nium so hoch, daß die Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen untersucht werden kann.

4.3. Bestimmung der Tributylphosphatligandenanzahl

Zunächst wurde die Tributylphosphatligandenanzahl des aus 5,1 m salzsaurer 0,05 m Zirkon(IV)-Lösung extrahierten Komplexes bestimmt. Die Tributylphosphatkonzentration wurde zwischen 0,01 und 0,2 Mol/l variiert. Die hierbei erhaltenen Verteilungskoeffizienten wurden als Funktion der vorgegebenen Tributylphosphatkonzentration in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Wie in Abb. 5 zu sehen, resultiert eine Gerade mit der Steigung 1,94. Man darf daher annehmen, daß zwei Tributylphosphat-Molekeln an ein Zirkon-Atom gebunden sind.

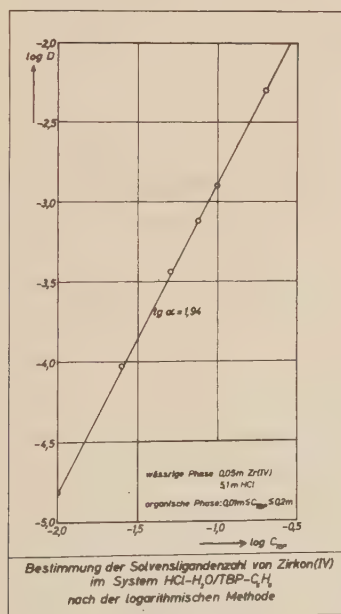


Abb. 5

Zu dem gleichen Ergebnis führte auch die Geradenmethode, wie Abb. 6 zeigt.

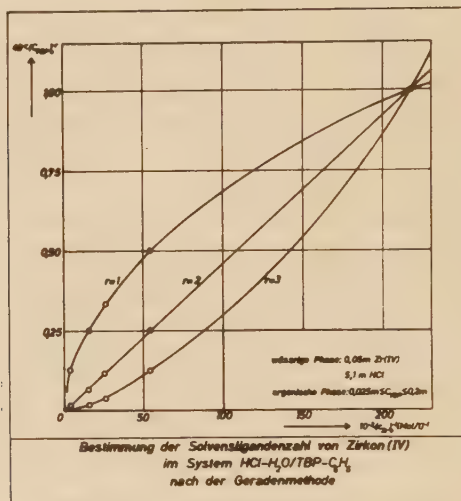


Abb. 6

Um bequemer rechnen zu können, wurden hier die reziproken Potenzen der mit 40 multiplizierten vorgegebenen Tributylphosphatkonzentrationen gegen den reziproken Wert der jeweils 10^3 -fachen organischen Zirkonkonzentration aufgetragen. Für den Exponenten $n=2$ resultierte eine Gerade, während sich für die niedrigeren und höheren Potenzen gebogene Kurven ergaben.

Die bei der Extraktion aus 5,1 m Salzsäure erhaltenen Verteilungskoeffizienten des Hafniums waren um den Faktor 5 kleiner als die des Zirkons und waren zu einer ebenso sicheren Bestimmung der Tributylphosphatligandenzahl noch zu niedrig. Bei einer Salzsäurekonzentration der wässrigen Phase von 6 Mol/l wurde dann neben der Tributylphosphatligandenzahl des Zirkon-Komplexes auch die des Hafnium-Komplexes bestimmt. Hierzu wurden 0,01 m Zr(IV)- bzw. 0,01 m

Hf(IV)-Lösungen, die jeweils 6 m salzsauer waren, mit Tributylphosphat-Lösungen extrahiert, deren Konzentration zwischen 0,01 und 0,2 Mol/l variiert wurde. Die logarithmische Auftragung der Verteilungskoeffizienten als Funktion der Tributylphosphatkonzentration ergab sowohl für Zirkon als auch für Hafnium eine Gerade mit der Steigung 1,94, wie Abb. 7 zeigt. Damit darf angenommen werden, daß bei der Verteilung aus 6 m Salzsäure der dabei entstehende Hafnium-Komplex ebenso wie der Zirkon-Komplex zwei Tributylphosphatmolekeln pro Metallatom enthält. In Einklang damit steht auch das bei Anwendung der Geradenmethode erhaltene Ergebnis, wie Abb. 8 und 9 zeigen.

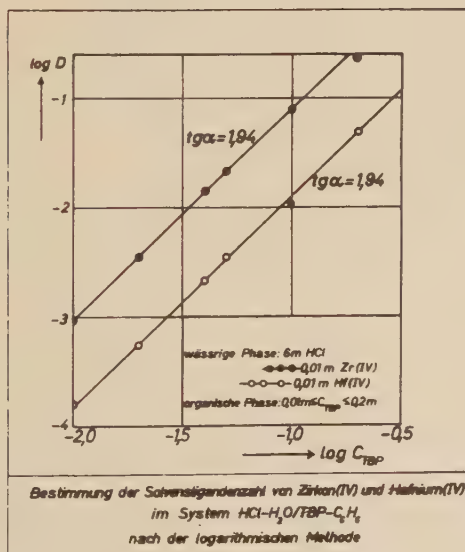


Abb. 7

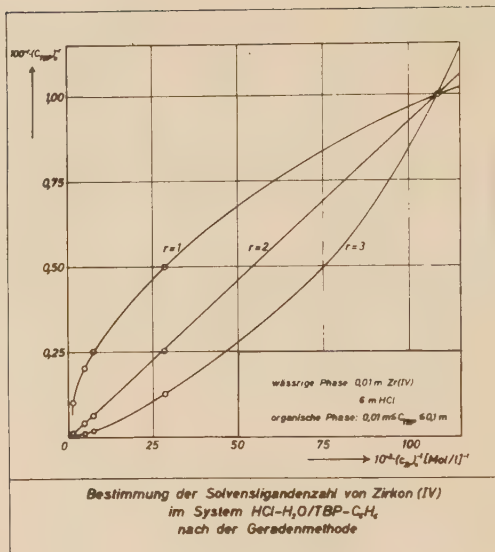


Abb. 8

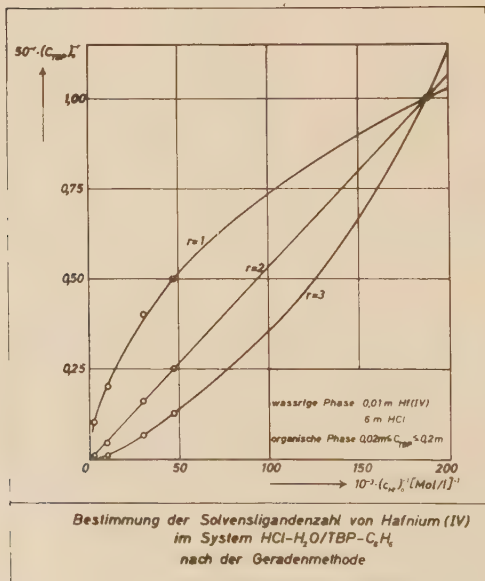


Abb. 9

Hier wurden, um besser zu handhabende Zahlenwerte zu erhalten, im Falle des Zirkons die reziproken Potenzen der mit 100 multiplizierten vorgegebenen Tributylphosphatkonzentrationen und im Falle des Hafniums die reziproken Potenzen der mit 50 multiplizierten vorgegebenen Tributylphosphatkonzentrationen gegen den reziproken Wert der jeweils 10^3 -fachen organischen Zirkon- bzw. Hafnium-Konzentration aufgetragen. Sowohl bei Zirkon als auch bei Hafnium resultierte für den Exponenten $r=2$ eine Gerade.

Um zu sehen, ob die Tributylphosphatligandenzahl des extrahierten Zirkon- bzw. Hafnium-Komplexes auch bei höheren Salzsäurekonzentrationen gleich 2 ist, wurde sie noch bei einer Salzsäurekonzentration von 8 Mol/l bestimmt. Hierzu wurden die Verteilungskoeffizienten der Extraktion einer 0,01 m Zirkon(IV)- bzw. 0,01 m Hafnium(IV)-Lösung, die jeweils 8 m salzsauer war, in Abhängigkeit von der zwischen 10^{-4} m und $5 \cdot 10^{-3}$ m variierten Tributylphosphatkonzentration bestimmt. Die logarithmische Auftragung der Verteilungskoeffizienten gegen die Tributylphosphatkonzentration ergab Geraden mit einer Steigung von 1,89 bei Zirkon und 1,88 bei Hafnium. (s. Abb. 10).

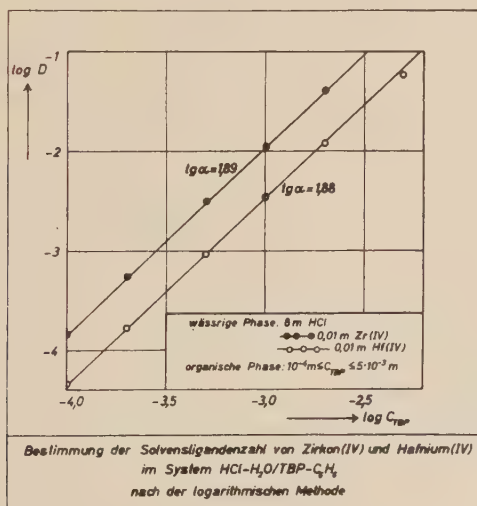


Abb. 10

Damit dürfte auch bei der Verteilung aus 8 m Salzsäure die Tributylphosphatligandenzahl des Zirkons und Hafniums gleich 2 sein. Dies wird auch durch die Anwendung der Geradenmethode bestätigt, wie aus Abb. 11 und 12 zu ersehen ist. Hier wurden die reziproken Potenzen der 10^4 -fachen Tributylphosphatkonzentration gegen die reziproken Werte der 10^3 -fachen organischen Zirkon- bzw. Hafnium-Konzentrationen aufgetragen. Es ergaben sich wieder Geraden für den Exponenten $r=2$.

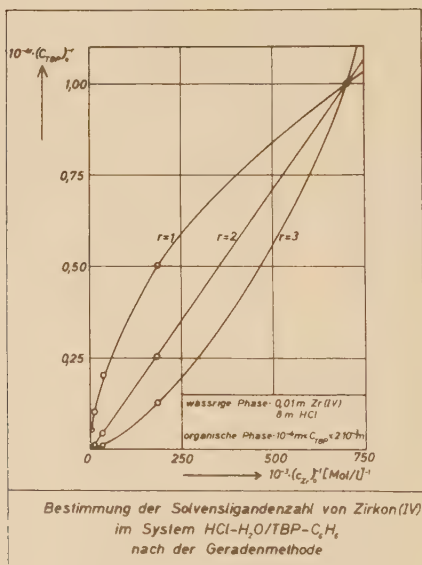


Abb. 11

C.
4.3.
4.4.

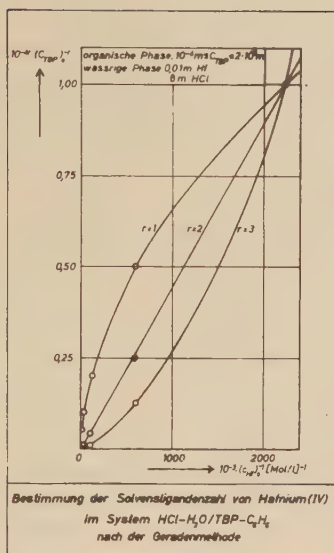


Abb. 12

4.4. Bestimmung der Chloridligandenzahl

Die Verteilung von Zirkon und Hafnium in Abhängigkeit von der wässrigen Chloridkonzentration läßt sich nur bei Chloridkonzentrationen oberhalb 3 Mol/l verfolgen. Bei derartig hohen Ligandenkonzentrationen sind aber die bekannten graphischen Methoden zur Ligandenzahlbestimmung nicht mehr anwendbar. Die Anzahl der pro Metallatom gebundenen Chlorid-Ionen mußte daher durch direkte analytische Bestimmung des Verhältnisses von Chlorid zu Metall in der organischen Phase ermittelt werden, und zwar unter solchen Versuchsbedingungen, unter denen die Blindextraktion an Chlorid im Vergleich zur Metallextraktion möglichst gering war. Zirkon bzw. Hafnium

und Chlorid wurden wie üblich nach Reextraktion eines aliquoten Teiles der organischen Phase in wässriger Lösung bestimmt. Das Verhältnis von Chlorid zu Metall in der organischen Phase nach der Verteilung von Zirkon und Hafnium zwischen 8 m Salzsäure und 0,04 m Tributylphosphat in Abhängigkeit von der vorgelegten wässrigen Metallkonzentration ist in Tab. 3 dargestellt.

c_{Me} vorgelegt [Mol/l]	c_{Cl^-} org.Ph. [Mol/l]	c_{Me} org.Ph. [Mol/l]	$c_{\text{Cl}^-} : c_{\text{Me}}$ org.Ph.
Blindpr.	0,004	-	-
0,01 m Zr	0,039	0,0091	4,29
0,02 m Zr	0,059	0,0147	4,01
0,01 m Hf	0,029	0,0063	4,60
0,02 m Hf	0,039	0,0096	4,06

Tabelle 3: Verhältnis von Chlorid zu Metall in der organischen Phase bei der Verteilung von Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) zwischen 8 m Salzsäure und 0,04 m Tributylphosphat

Man sieht, daß mit steigendem Metallgehalt der organischen Phase der Chloridgehalt die Menge an blind extrahiertem Chlorid immer mehr überwiegt, so daß schließlich praktisch die gesamte Menge des in der organischen Phase enthaltenen Chlorids der extrahierten Metallverbindung zuzurechnen ist. Parallel damit nähert sich das Verhältnis von Chlorid zu Metall in der organischen Phase immer mehr dem Wert vier. Zu dem gleichen Ergebnis führte die Untersuchung des Verhältnisses von Chlorid zu Metall in der organischen Phase bei der Verteilung von Zirkon und Hafnium zwischen 8 m Salzsäure und 0,1 m Tributylphosphat, wie aus Tab. 4 zu ersehen ist.

C.
4.4.
4.5.

- 31 -

c_{Me} vorgelegt [Mol/l]	c_{Cl^-} org.Ph. [Mol/l]	c_{Me} org.Ph. [Mol/l]	$c_{\text{Cl}^-} : c_{\text{Me}}$ org.Pha.
Blindprobe	0,010	-	-
0,01 m Zr	0,047	0,0099	4,75
0,03 m Zr	0,117	0,029	4,03
0,04 m Zr	0,148	0,037	4,00
0,01 m Hf	0,045	0,0086	5,23
0,04 m Hf	0,112	0,028	4,00

Tabelle 4: Verhältnis von Chlorid zu Metall in der organischen Phase bei der Verteilung von Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) zwischen 8 m Salzsäure und 0,1 m Tributylphosphat.

Das atomare Verhältnis 4:1 von Chlorid zu Metall, das Levitt und Freund sowie Yagodin und Mitarbeiter für die aus salzsaurer Lösung mit Tributylphosphat extrahierte Zirkonverbindung gefunden hatten, wurde damit auch für die analoge Hafniumverbindung bestätigt.

4.5. Einfluß von Sulfationen auf die Extrahierbarkeit von Zirkon und Hafnium als Chlorid

Abgesehen von der Extraktion aus sehr schwach salzsaurer Lösung, bei der die Verteilungskoeffizienten von Zirkon und Hafnium fast gleich groß sind, ist bei der Extraktion von Zirkon und Hafnium aus stärker salzsaurer Lösungen der Verteilungskoeffizient des Zirkons um den Faktor 4 bis 11 größer als der des Hafniums. Durch Zugabe von Sulfat-Ionen zur wässrigen Phase wird der verhältnismäßig niedrige Trennfak-

C.
4.5.
5.
5.1.

tor noch weiter herabgesetzt. So fiel der Verteilungskoeffizient des Zirkons bei der Verteilung zwischen einer 6m salzsauen 0,01 m Zirkonlösung und einer 1 m Tributylphosphatlösung von 3,5 auf 0,69, nachdem die wässrige Phase 0,1 molar an Kaliumsulfat gemacht worden war. Demgegenüber sank der Verteilungskoeffizient des Hafniums bei der analogen Verteilung mit und ohne Kaliumsulfat nur geringfügig von 0,31 auf 0,29. Das entspricht einer Erniedrigung des Trennfaktors von 11 auf 2,4. Dieses Ergebnis findet seine Erklärung durch eine Beobachtung von Yagodin und Mitarbeitern⁴³⁾, wonach Zirkon(IV) in sulfathaltigen Lösungen Sulfatokomplexe bildet. Diese Sulfatokomplexe scheinen nicht extrahierbar zu sein. Offenbar neigt Hafnium(IV) dagegen weit weniger zur Bildung von Sulfatokomplexen.

5. Die Verteilung von Zirkon und Hafnium als Bromid

Über die Verteilung von Zirkon und Hafnium als Bromid wurden in der Literatur keine Angaben gefunden. Mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon ließen sich Zirkon und Hafnium aus bromidhaltigen Lösungen nicht in nachweisbaren Mengen extrahieren. Dagegen wurde mit Tributylphosphat wiederum eine mit der Azidität stark wechselnde Extrahierbarkeit festgestellt.

5.1. Einfluß der Azidität auf die Verteilung von Zirkon und Hafnium als Bromid

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Verteilung von Zirkon (IV) und Hafnium(IV) zwischen wässriger Bromidlösung und Tributylphosphat von der Azidität der wässrigen Phase wurden jeweils 0,01 m Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Lösungen, die 5,6 molar an Bromid waren und deren Säurekonzentration zwischen 0,02 und 5,6 Mol/l variiert wurde, mit 2 m Tributyl-

phosphat extrahiert. Hierbei waren bis auf die Azidität alle übrigen Konzentrationsparameter und somit auch die Bromidkonzentration konstant zu halten. Mangels einer inerten Säure mußten zu diesem Zweck die vorzugebende Bromwasserstoffsäure- und Ammoniumbromid-Konzentration der wässrigen Phase gegenläufig von 0,02 bis 5,6 Mol/l variiert werden, so daß für die insgesamt vorgegebene Bromidkonzentration C_{Br^-} stets galt:

$$C_{Br^-} = C_{HBr} + C_{NH_4Br} = 5,6 \text{ m}$$

In Abb. 13 sind die auf diese Weise gefundenen Verteilungskoeffizienten von Zirkon und Hafnium in Abhängigkeit von der Azidität der wässrigen Phase in logarithmischem Maßstab dargestellt.

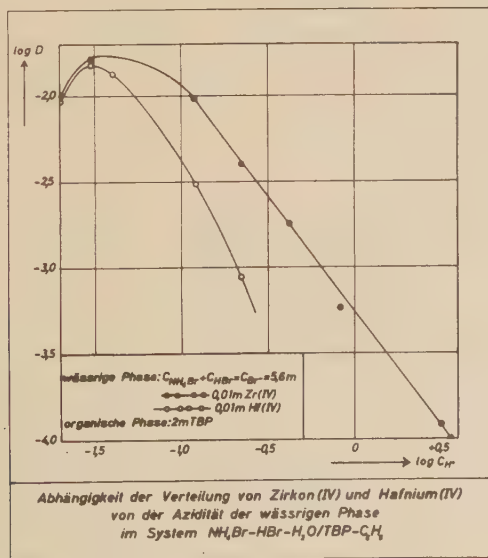


Abb. 13

Ebenso wie es bei der Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Chlorid schon beobachtet wurde, so sieht man auch hier, daß die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Bromid bei einer Säurekonzentration von 0,03 Mol/l ein Maximum besitzt und mit weiter ansteigender Azidität stark absinkt. Während die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Chlorid aber nach Durchlaufen eines Minimums bei einer Säurekonzentration von 0,4 Mol/l wieder ansteigt, setzt sich die Abnahme der Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Bromid mit weiter zunehmender Azidität der wässrigen Phase bis zu hohen Bromwasserstoffsäurekonzentrationen kontinuierlich fort. So beträgt der Verteilungskoeffizient des Zirkons bei einer Bromwasserstoffsäurekonzentration der wässrigen Phase von 4 Mol/l nur noch $1 \cdot 10^{-4}$, und auch bei einer Bromwasserstoffsäurekonzentration von 6 Mol/l ist immer noch keine nennenswerte Zirkon-Extraktion zu beobachten. Erst aus 8 m Bromwasserstoffsäure ist das Zirkon plötzlich so weit extrahierbar, daß es bei einer Tributylphosphatkonzentration von 1 Mol/l zu fast 25 % in die organische Phase geht.

5.2. Bestimmung der Tributylphosphatligandenanzahl

Während die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Bromid aus schwach sauren Lösungen zur Bestimmung der Tributylphosphatligandenanzahl zu gering ist, war dies bei einer Bromwasserstoffsäurekonzentration von 8 mol/l möglich. Hierzu wurden jeweils 8 m bromwasserstoffsäure 0,01 m Zirkon(IV)-Lösungen mit benzolischen Tributylphosphatlösungen extrahiert, deren Tributylphosphatkonzentration zwischen 0,004 und 0,03 Mol/l variiert wurde. In Abb. 14 sind die gefundenen Verteilungskoeffizienten des Zirkons als Funktion der Tributylphosphatkonzentration in logarithmischem Maßstab dargestellt. Die dabei erhaltene Gerade besitzt die Steigung 2,00. Daraus darf man schließen, daß die aus 8 m bromwasser-

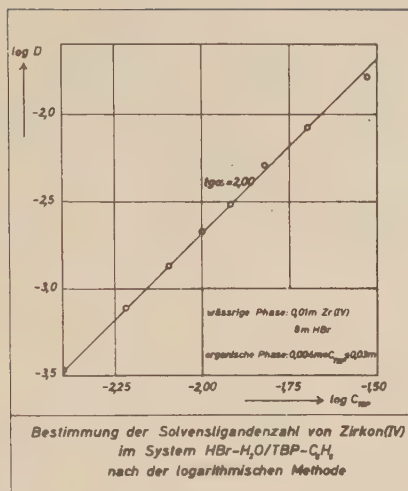


Abb. 14

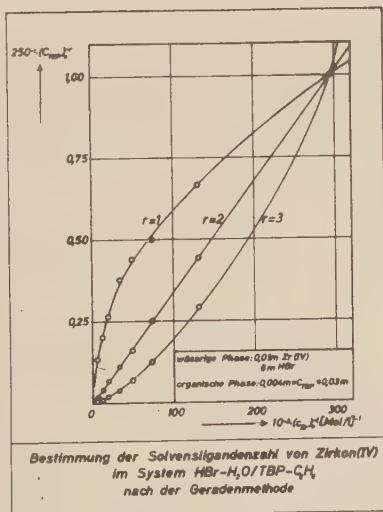


Abb. 15

stoffsaurer Lösung extrahierte Verbindung zwei Tributylphosphatmolekeln pro Zirkonatatom enthält. Dies folgt auch aus der Anwendung der Geradenmethode. Hier wurden die reziproken Potenzen der jeweils mit 250 multiplizierten Tributylphosphatkonzentrationen gegen die reziproken Werte der 10^3 -fachen organischen Zirkonkonzentrationen aufgetragen. Wie man in Abb. 15 sieht, resultiert eine Gerade nur für den Exponenten $r=2$.

5.3. Bestimmung der Bromidligandenzahl

Da Zirkon(IV) und Hafnium(IV) auch aus bromidhaltiger Lösung mit Tributylphosphat nur bei sehr hohen Bromidkonzentrationen extrahierbar sind, konnte die Zahl der in der extrahierten Molekel pro Metallatom enthaltenen Bromid-Ionen wiederum nur durch Einzelanalysen der organischen Phase bestimmt werden. Bei niedrigen Säurekonzentrationen sind Zirkon(IV) und Hafnium zwar besser extrahierbar als aus chloridhaltiger Lösung, aber die Menge an blind extrahiertem Bromid übersteigt die extrahierte Zirkon- bzw. Hafniummenge immer noch um mehrere Größenordnungen, so daß eine Bestimmung der pro Metallatom gebundenen Bromid-Ionen nicht möglich ist. Bei hohen Säurekonzentrationen liegt die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Bromid erheblich unter der Extrahierbarkeit der Chloride, und gleichzeitig wird Bromwasserstoffsäure stärker blind extrahiert als Salzsäure. Bei der Verteilung von Zirkon(IV) zwischen 8 m Bromwasserstoffsäure und 0,2 m Tributylphosphat ist die Blindextraktion an Bromid aber nur noch rund um den Faktor 10 größer als die Extraktion an Zirkon, so daß bei diesen Konzentrationsverhältnissen eine Bestimmung der pro Zirkonatatom gebundenen Bromid-Ionen versucht wurde. Hierzu wurden zunächst die Blindextraktion an Bromid und dann nach Vorgabe variierender wässriger Zirkonkonzentrationen die jeweils dazugehörigen Zirkon- und

Bromid-Gehalte der organischen Phase bestimmt. Wie aus Tab.5 zu entnehmen ist, war der Verteilungskoeffizient des Zirkons unabhängig von der vorgegebenen Zirkonkonzentration. Es wurde daher angenommen, daß auch die Blindextraktion an Bromid nicht von der wässrigen Zirkonkonzentration beeinflusst wurde. Die dem extrahierten Zirkon-Komplex zuzurechnende Bromidkonzentration wurde durch Abzug des ohne Vorgabe von Zirkon unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Blindwertes von der jeweils gemessenen Bromidkonzentration bestimmt. Die so gewonnenen Ergebnisse deuten auf ein stöchiometrisches Verhältnis von Zirkon zu Bromid in der extrahierten Verbindung von 1:3 hin.

Da die Extrahierbarkeit von Hafnium(IV) aus 8 m Bromwasserstoffsäure um den Faktor 10 niedriger ist als die von Zirkon(IV), wurde eine analoge Untersuchung der extrahierten Hafniumverbindung wegen der noch größeren Unsicherheit nicht durchgeführt.

6. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Jodid.

Auch über die Verteilung von Zirkon und Hafnium als Jodid waren in der Literatur keine Angaben zu finden. Wie schon bei den Chloriden und Bromiden konnte ebenfalls bei den Jodiden von Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon keine Extrahierbarkeit festgestellt werden. Mit Tributylphosphat dagegen waren Zirkon(IV) und Hafnium(IV) auch als Jodid extrahierbar, und zwar setzte sich hier die bei der Verteilung der Chloride und Bromide bereits beobachtete Tendenz fort, indem die von den Chloriden zu den Bromiden gestiegene Extrahierbarkeit bei niedriger Azidität bei den Jodiden noch stärker ausgeprägt war, während die von den Chloriden zu den Bromiden zurückgegangene Extrahierbarkeit bei hohen Aziditäten bei den Jodiden schon nicht mehr festzustellen war.

C.
5.3.

C_{Zr} vorgelegt [Mol/l]	C_{Br^-} org. Ph. [Mol/l]	C_{Zr} org. Ph. [Mol/l]	$C_{Br^-}:C_{Zr}$ org. Ph.	$C_{Br^--(C_{Br^-})_{Bl}:C_{Zr}}$ org. Ph.	D_{Zr}
Blindwert	0,047	-	-	-	-
0,01	0,052	0,0017	30	2,9	0,21
0,02	0,058	0,0035	17	3,1	0,21
0,05	0,074	0,0088	8,4	3,1	0,21
0,06	0,078	0,0103	7,6	3,0	0,21

Tabelle 5: Verhältnis von Bromid zu Zirkon in der organischen Phase bei der Verteilung von Zirkon(IV) zwischen 8 m Bromwasserstoffsäure und 0,2 m Tributylphosphat

6.1. Einfluß der Azidität auf die Verteilung von Zirkon(IV)
und Hafnium(IV) als Jodid

Hier wurde nur die Abhängigkeit der Verteilung von Zirkon(IV) von der Azidität der wässrigen Phase untersucht, während für Hafnium(IV) lediglich einige Stichproben gemacht wurden, die ergaben, daß die Extrahierbarkeit von Hafnium(IV) mit Tributylphosphat aus wässriger Jodidlösung jeweils geringfügig unter der Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) liegt. 0,01 m Zirkon(IV)-Lösungen mit einem Jodid-Gehalt von 5 Mol/l und jeweils verschiedener Azidität wurden mit 1 m Tributylphosphat-Lösungen extrahiert. Um verschiedene Aziditäten bei sonst konstanten Konzentrationsparametern der wässrigen Phase zu erhalten, wurden die vorzugebende Jodwasserstoffsäure- und Kaliumjodid-Konzentration gegenläufig zwischen 0,02 und 5 Mol/l variiert, so daß für die insgesamt vorgegebene Jodid-Konzentration C_{J^-} galt: $C_{J^-} = C_{HJ} + C_{KJ} = 5 \text{ m}$

In Abb. 16 sind die so gefundenen Verteilungskoeffizienten des Zirkons in Abhängigkeit von der Azidität der wässrigen Phase in logarithmischem Maßstab dargestellt. Die Verteilungskoeffizienten des Hafnium sind bei niedrigen Säurekonzentrationen um etwa den Faktor 1,4 kleiner als die des Zirkons, und bei höheren Säurekonzentrationen wird dann der Unterschied zwischen den Verteilungskoeffizienten des Zirkons und denen des Hafniums größer, ebenso wie es bei der Verteilung der Chloride und Bromide bereits beobachtet wurde. Aus Abb.16 ist zu entnehmen, daß bei der Verteilung der Jodide die Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Azidität der wässrigen Phase noch langsamer abnehmen als bei der Verteilung der Bromide. Während die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) als Bromid bei höheren Säurekonzentrationen wieder einsetzt, ist aus 7,6 m Jodwasserstoffsäure noch keine Extraktion von Zirkon mit 1 m Tributylphosphat festzustellen.

Unterhalb einer Tributylphosphatkonzentration von 1 Mol/l ist die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) auch

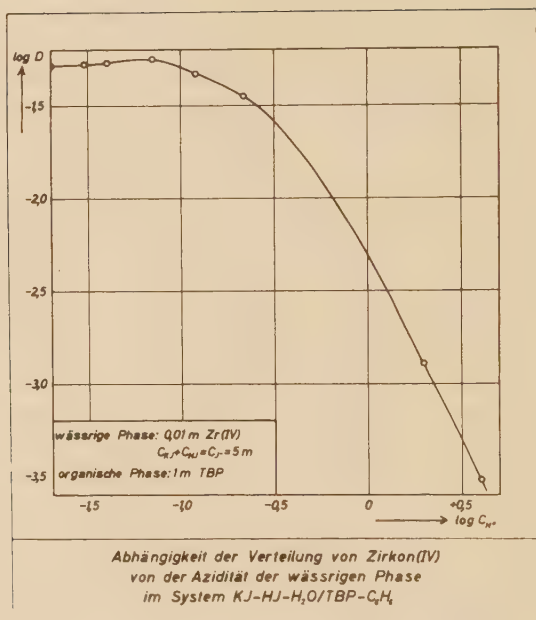


Abb. 16

bei niedrigen Säurekonzentrationen noch zu gering, um die Verteilung als Funktion der Tributylphosphatkonzentration verfolgen zu können. Die Solvensligandenzahl wurde daher nicht bestimmt.

6.2. Bestimmung der Jodid-Ligandenzahl

Auch aus jodidhaltiger Lösung sind Zirkon(IV) und Hafnium (IV) nur in Gegenwart eines großen Überschusses der Jodidkomponente extrahierbar. Die Jodidligandenzahl konnte daher nur durch Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses von Metall zu Jodid in der organischen Phase ermittelt werden. Hierzu wurden die Konzentrationsverhältnisse nach

C_{Me} vorgelegt [Mol/l]	C_{J^-} vorgelegt [Mol/l]	C_{TBP} vorgelegt [Mol/l]	D_{Me}	C_{Me} org. Ph. [Mol/l]	C_{J^-} org. Ph. [Mol/l]	$C_{J^-}:C_{Me}$ org. Ph.
0,1 m Hf	4 m	3,0 m	12,7	0,086	0,194	2,25
0,1 m Zr	4 m	3,0 m	22,9	0,090	0,200	2,22
0,1 m Zr	5 m	2,0 m	0,44	0,031	0,064	2,06
0,4 m Zr	5 m	3,6 m	56,9	0,34	0,68	2,00

Tabelle 6: Verhältnis von Jodid zu Metall in der organischen Phase
bei der Extraktion von Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) als
Jodid mit Tributylphosphat

C.
6.2.
7.1.

- 42 -

Möglichkeit so gewählt, daß das blind extrahierte Jodid neben der extrahierten Zirkon- bzw. Hafniumverbindung nicht mehr wesentlich ins Gewicht fiel. Tab. 6 enthält einige Beispiele, aus denen hervorgeht, daß die aus schwach saurer Jodidlösung mit Tributylphosphat extrahierten Zirkon(IV)- und Hafnium(IV)-Komplexe Metall und Jodid im Verhältnis 1:2 enthalten.

7. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat

7.1. Literaturübersicht

Die Trennung von Zirkon und Hafnium durch Verteilung ihrer Thiocyanate wurde zuerst von W. Fischer und Mitarbeitern⁴⁾⁵⁾ durchgeführt. Der hierbei als Extraktionsmittel dienende Diäthyläther war allerdings wegen seiner Flüchtigkeit und Feuergefährlichkeit für präparative und technische Zwecke wenig geeignet und wurde später durch aliphatische Ketone ersetzt, die sich darüber hinaus auch in extraktiver Hinsicht als wirksamer erwiesen. So verwendeten Grimes⁴⁴⁾ und Fischer⁴⁵⁾ Isobutylmethylketon; andere Arbeitsgruppen, so Hoshino⁴⁶⁾ oder Motov und Leshtaeva⁴⁷⁾, verwendeten Cyclohexanon. Während die Trennfaktoren bei der extraktiven Trennung von Zirkon und Hafnium mit den aliphatischen Ketonen um 100 liegen, wurde bei der Extraktion der Thiocyanate mit Tributylphosphat nur der Trennfaktor 4 erreicht⁴⁸⁾. Mit einem anderen phosphororganischen Extraktionsmittel, nämlich mit Diisoamylmethylphosphonat, wurden Trennfaktoren von 20 bis 25 erreicht⁴⁹⁾.

Trotz der weit verbreiteten industriellen Anwendung der Verteilung von Zirkon und Hafnium als Thiocyanat ist über den Mechanismus dieses Trennverfahrens bisher wenig be-

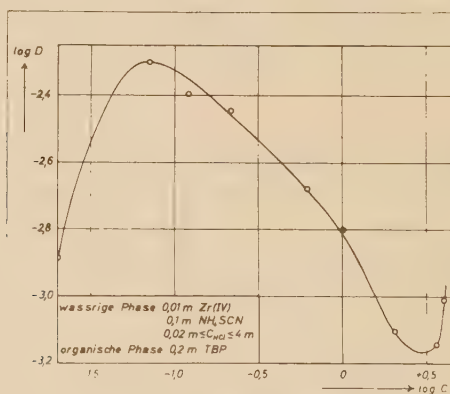
kannt. W. Fischer und Mitarbeiter⁵⁰⁾ untersuchten systematisch den Einfluß der verschiedenen Konzentrationsparameter auf die Verteilung der Thiocyanate von Zirkon und Hafnium zwischen ihren wässrigen Lösungen und Isobutylmethylketon, sie beschränkten sich jedoch wegen des verwickelten Zusammenhangs der an der Verteilung beteiligten Gleichgewichte auf eine qualitative Deutung der Versuchsergebnisse. Eine quantitative Untersuchung der verteilten chemischen Spezies liegt lediglich für die Extraktion der Thiocyanate von Zirkon und Hafnium mit Diisobutylmethylphosphonat (DIAMP) vor, und zwar fanden Yagodin und Sinegribova⁵¹⁾, daß in der organischen Phase die Verbindung $\text{Me}(\text{OH})_2(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{DIAMP}$ gebildet wird.

7.2. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat mit Tributylphosphat

7.2.1. Einfluß der Azidität

Freie Thiocyansäure ist ziemlich instabil, vor allem wegen ihrer Neigung zur Polymerisation. Man kann daher eine vorgegebene Konzentration an Thiocyansäure nicht wie bei anderen starken Säuren mit der Protonenkonzentration gleichsetzen, so daß hier eine definierte Variierung der Azidität nicht einfach durch Vorgabe verschiedener Konzentrationen an freier Thiocyansäure zu erreichen war. Vorversuche hatten ergeben, daß die Thiocyanate von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) mit Tributylphosphat bei niedriger Azidität um mindestens neun Zehnerpotenzen besser extrahierbar sind als die Chloride. Das bedeutet, daß sich Chlorid bei niedrigen Säurekonzentrationen zur Extraktion von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat mit Tributylphosphat inert verhält. Zur Einstellung einer bestimmten Azidität

konnte hier daher die entsprechende Konzentration an Salzsäure vorgegeben werden. Zunächst wurde nur die Verteilung von Zirkon(IV) in Abhängigkeit von der Azidität der wässrigen Phase untersucht. Hierzu wurden 0,01 m Zirkon(IV)-Lösungen, die 0,1 molar an Ammoniumthiocyanat waren und deren Salzsäurekonzentration zwischen 0,02 und 4 Mol/l variiert wurde, jeweils mit 0,2 m Tributylphosphat-Lösung extrahiert. In Abb. 17 sind die gefundenen Verteilungskoeffizienten des Zirkons als Funktion der Azidität logarithmisch dargestellt.



Abhängigkeit der Verteilung von Zirkon(IV)
 von der Azidität der wässrigen Phase
 im System $\text{NH}_4\text{SCN-HCl-H}_2\text{O/TBP-C}_6\text{H}_5$

Abb. 17

Man sieht, daß der Verteilungskoeffizient des Zirkons bei niedrigen Säurekonzentrationen ein Maximum durchläuft und mit weiter zunehmender Azidität bis zu einer Säurekonzentration von 3,7 Mol/l auf den siebenten Teil seines Maximalwertes absinkt. Der dann folgende Anstieg des Verteilungskoeffizienten dürfte auf die hier einsetzende Extraktion des Zirkons als Chlorid zurückzuführen sein. Vermut-

lich würde die Abnahme der Extrahierbarkeit des Zirkons als Thiocyanat auch über eine Säurekonzentration von 4 Mol/l hinaus zu beobachten sein, wenn die Salzsäure sich auch bei dieser Azidität noch inert verhielte. Neben der Verteilung des Zirkons wurde auch die Verteilung des Thiocyanats in Abhängigkeit von der Azidität untersucht. Aus der Gegenüberstellung der Verteilungskoeffizienten des Zirkons und des Thiocyanats in Tab. 7 ist zu entnehmen, daß die Blindextraktion an Thiocyanat im Gegensatz zur Extraktion des Zirkons mit steigender Säurekonzentration stark zunimmt und schließlich die Zirkonextraktion um mehrere Größenordnungen übertrifft. Die Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten

$(\text{C}_{\text{HCl}})_{\text{H}_2\text{O}}$ vorgelegt [Mol/l]	D_{Zr}	D_{SCN}
0,02	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
0,07	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$
0,12	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$
0,22	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
0,62	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$
1,02	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,13
2,02	$7,8 \cdot 10^{-4}$	3,08
3,70	$7,1 \cdot 10^{-4}$	11,5
4,02	$9,8 \cdot 10^{-4}$	15,7

Tab.7: Verteilungskoeffizienten des Zirkons und des Thiocyanats in Abhängigkeit von der vorgegebenen Salzsäurekonzentration der wässrigen Phase

Thiocyanatkomplexe muß daher mit steigender Säurekonzentration immer schwieriger werden und sollte am besten bei möglichst niedrigen Säurekonzentrationen vorgenommen werden.

Bei allzu niedrigen Säurekonzentrationen lassen sich jedoch keine eindeutigen Ergebnisse erzielen wegen der Hydrolyse von Zirkon(IV) und Hafnium(IV), die sich bei der Extraktion durch Abscheidung von Niederschlag an der Phasengrenze bemerkbar macht. Erst bei einer Salzsäurekonzentration von 0,1 Mol/l wurde bei der Extraktion keine wesentliche Niederschlagsabscheidung an der Phasengrenze mehr beobachtet. Aber auch bei dieser Azidität waren die gemessenen Verteilungskoeffizienten nur dann reproduzierbar, wenn die Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Lösungen jeweils frisch angesetzt, also nicht verschieden alt waren.

7.2.2. Bestimmung der Thiocyanatligandenanzahl

Zunächst wurde versucht, die Thiocyanatligandenanzahl mit Hilfe der logarithmischen Methode zu bestimmen. Hierzu wurde eine Reihe von wässrigen Lösungen, die 0,01 molar an Zirkonylchlorid und 0,1 molar an Salzsäure waren, und deren Kaliumthiocyanatkonzentration zwischen 0,05 und 0,11 Mol/l variiert wurde, mit einer 0,2 m Tributylphosphat-Lösung extrahiert. Die gemessenen Verteilungskoeffizienten des Zirkons wurden gegen die wässrigen Thiocyanatkonzentrationen in logarithmischem Maßstab aufgetragen (s. Abb. 18). Maßgebend waren hierbei nicht die vorgegebenen Thiocyanatkonzentrationen, sondern die infolge Blindextraktion des Thiocyanats sich einstellenden Gleichgewichts-Thiocyanatkonzentrationen, die jeweils nach der Extraktion bestimmt wurden. Wie aus Abb. 18 hervorgeht, ergaben die so erhaltenen Meßpunkte eine Gerade mit der Steigung 2,7.

Durch folgende Extraktionsreihe wurde jedoch deutlich, daß die Anwendung der logarithmischen Methode hier offenbar zu falschen Ergebnissen führt. Und zwar wurden 0,2 m salzsaure 0,1 m Hafnium(IV)-Lösungen mit jeweils verschiedenem Thiocyanatgehalt mit 1 m Tributylphosphat-Lösungen extrahiert.

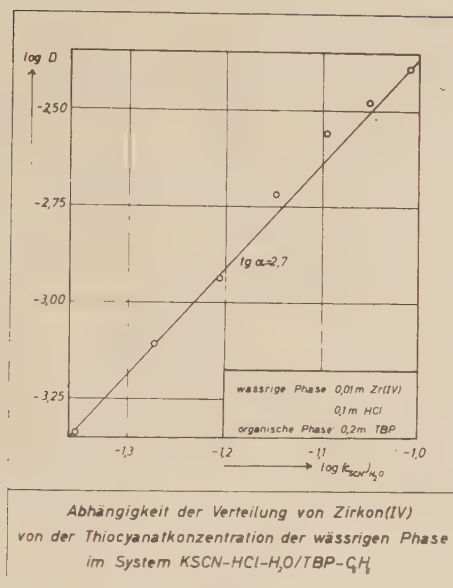


Abb. 18

Nach jeder Extraktion wurde die Thiocyanatkonzentration der wässrigen und der organischen Phase sowie die Hafniumkonzentration der organischen Phase bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Abgesehen von den drei letzten Versuchen dieser Reihe, bei denen die vorgegebene Ammoniumthiocyanat-Konzentration größer als 0,2 Mol/l war, wurde der wässrigen Phase zur Konstanthaltung der Ionenstärke jedes Mal soviel Ammoniumchlorid zugesetzt, daß stets die Summe von vorgegebener Ammoniumthiocyanat- und Ammoniumchlorid-Konzentration 0,2 Mol/l betrug. Wie aus Tab. 8 zu entnehmen ist, ergab die Analyse der organischen Phase, daß mit zunehmender wässriger Thiocyanatkonzentration die Blindextraktion des Thiocyanats immer mehr durch die Extraktion des Hafnium(IV)-Thiocyanat-Komplexes zurückgedrängt wird und so neben der Extraktion des Hafniums immer weniger ins Gewicht

7.2.2.

$(C_{NH_4SCN}H_2O)$ vorgelegt [Mol/l]	$(C_{SCN^-}H_2O)$ Gleichgew. [Mol/l]	$(C_{SCN^-})_{org}$ Gleichgew. [Mol/l]	$(C_{HF})_{org}$ Gleichgew. [Mol/l]	$(C_{SCN^-})_{org} : (C_{HF})_{org}$ Gleichgew.	D_{HF}
0,02	0,015	0,0050	$1,6 \cdot 10^{-6}$	3125	$1,6 \cdot 10^{-5}$
0,03	0,023	0,0075	$1,3 \cdot 10^{-5}$	577	$1,3 \cdot 10^{-4}$
0,04	0,030	0,0103	$7,1 \cdot 10^{-5}$	145	$7,1 \cdot 10^{-4}$
0,05	0,037	0,0135	$1,7 \cdot 10^{-4}$	79	$1,7 \cdot 10^{-3}$
0,06	0,045	0,0152	$4,2 \cdot 10^{-4}$	36	$4,2 \cdot 10^{-3}$
0,08	0,059	0,0213	$1,3 \cdot 10^{-3}$	16	0,014
0,10	0,071	0,029	$4,7 \cdot 10^{-3}$	6,2	0,049
0,12	0,082	0,039	$8,2 \cdot 10^{-3}$	4,9	0,089
0,16	0,097	0,063	0,021	3,00	0,26
0,20	0,124	0,076	0,026	2,92	0,35
0,4	0,28	0,123	0,049	251	0,96
1	0,84	0,164	0,079	2,07	3,8
2	1,80	0,195	0,097	2,01	32

Tab. 8: Extraktion einer 0,2 m salzsauren 0,1 m Hafnium(IV)-Lösung mit 1 m Tributylphosphat in Abhängigkeit von der Thiocyanatkonzentration der wässrigen Phase

fällt. Auf diese Weise nähert sich das stöchiometrische Verhältnis von Thiocyanat zu Hafnium in der organischen Phase immer mehr dem Wert 2. Im Gegensatz zu diesem wohl eindeutigen Ergebnis ergibt die logarithmische Darstellung der Verteilungskoeffizienten des Hafniums als Funktion der gemessenen wässrigen Thiocyanat-Gleichgewichtskonzentrationen eine Gerade mit der Steigung 5,1 (s. Abb. 19).

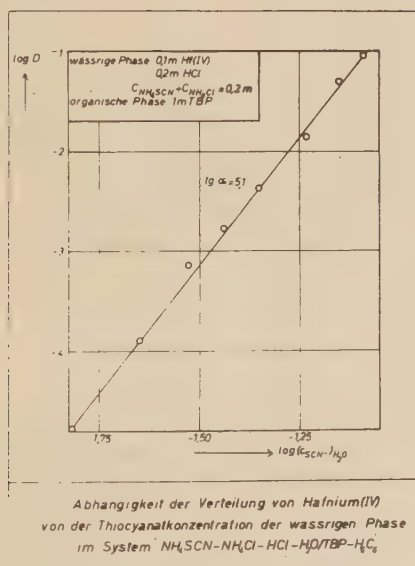


Abb. 19

Auch die Untersuchung des bei der Verteilung von Zirkon(IV) in der organischen Phase gebildeten Zirkonthiocyanat-Tributylphosphat-Adduktes ergab die Thiocyanatligandenanzahl 2. So war z.B. nach der Extraktion einer 0,2 m salzsauren 0,1m Zirkon(IV)-Lösung mit einem Thiocyanatgehalt von 2 Mol/l mit 1 m Tributylphosphatlösung das stöchiometrische Verhältnis von Thiocyanat zu Zirkon in der organischen Phase gleich 2,03.

7.2.3. Bestimmung der Tributylphosphatligandenzahl

Die logarithmische Methode läßt sich nur dann zur Bestimmung der Tributylphosphatligandenzahl heranziehen, wenn innerhalb einer Extraktionsreihe mit wechselnden Tributylphosphatkonzentrationen die wässrige Thiocyanat-Gleichgewichtskonzentration konstant bleibt. Extrahiert man gleichstarke wässrige Thiocyanatlösungen mit verschiedenen starken Tributylphosphatlösungen, so wird wegen der hohen Blindextraktion des Thiocyanats bei der für die Zirkon- bzw. Hafniumextraktion erforderlichen Azidität die Einhaltung einer konstanten wässrigen Gleichgewichtsthiocyanatkonzentration unsicher, wenn die Thiocyanatkonzentration von der gleichen Größenordnung wie die wässrige Säurekonzentration ist. Ist dagegen die wässrige Thiocyanatkonzentration um Größenordnungen höher als die Säurekonzentration, so kann die Blindextraktion an Thiocyanat die wässrige Thiocyanatkonzentration praktisch nicht mehr beeinflussen. Gleichzeitig ist durch eine extrem hohe wässrige Thiocyanatkonzentration eine praktisch konstante Ionenstärke der wässrigen Phase gewährleistet. Aus diesen Gründen wurden Zirkon(IV) und Hafnium(IV) zur Bestimmung der Tributylphosphatligandenzahl aus 5 m Ammoniumthiocyanatlösung extrahiert. Zur Ermittlung der günstigsten wässrigen Säurekonzentration bei dieser hohen Thiocyanatkonzentration wurde wiederum bei konstanter Zirkon- bzw. Hafnium-, Thiocyanat- und Tributylphosphatkonzentration die Salzsäurekonzentration der wässrigen Phase variiert. Abb. 20 zeigt in logarithmischer Darstellung den Verlauf der Extraktion einer 0,01 m Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Lösung mit einem Ammoniumthiocyanatgehalt von 5 Mol/l mit einer 0,01 m Tributylphosphatlösung in Abhängigkeit von der vorgegebenen Salzsäurekonzentration der wässrigen Phase. Auch hier durchläuft der Verteilungskoeffizient der Metallextraktion bei einer niedrigen Azidität ein Maximum und sinkt mit weiter ansteigender Azidität stark ab.

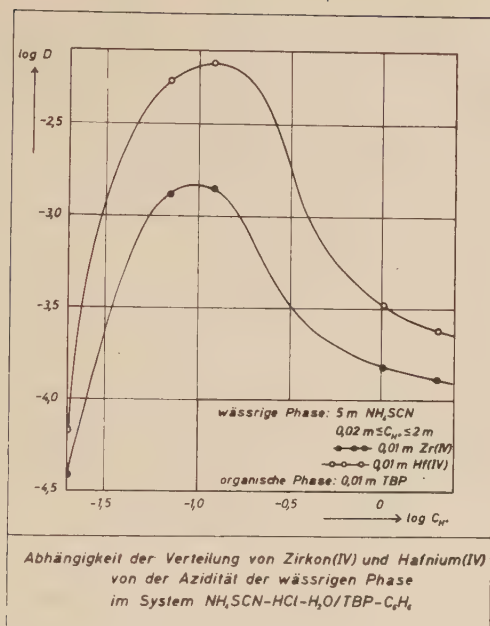


Abb. 20

In einer weiteren Versuchsreihe wurde eine 0,01 m Zirkon (IV)-Lösung, ebenfalls mit einem Ammoniumthiocyanatgehalt von 5 Mol/l und einer zwischen 0,02 und 2,02 Mol/l variierten Salzsäurekonzentration, mit jeweils 1 m Tributylphosphatlösung extrahiert. Hierbei wurde neben dem Verteilungskoeffizienten des Zirkons auch das stöchiometrische Verhältnis von Thiocyanat zu Zirkon in der organischen Phase bestimmt. Aus den in Tab. 9 zusammengefaßten Ergebnissen dieser Versuchsreihe geht hervor, daß parallel zu der Abnahme der Verteilungskoeffizienten des Zirkons die Blindextraktion an Thiocyanat mit steigender Azidität stark zunimmt. Für die Bestimmung der Tributylphosphatligandenzahl wurde daher ebenfalls eine möglichst niedrige Azidität gewählt, und zwar wurden 0,07 m salzsaure 0,01 m

$(c_{\text{HCl}})_{\text{H}_2\text{O}}$ vorgelegt [Mol/l]	D_{Zr}	$(c_{\text{SCN}^-})_{\text{org}}$ Gleichgew. [Mol/l]	$(c_{\text{SCN}^-})_{\text{org}}:(c_{\text{Zr}})_{\text{org}}$ Gleichgew.
0,02	170	0,047	4,7
0,07	710	0,093	9,3
0,12	710	0,139	13,9
1,02	51	0,87	91
2,02	0,38	1,18	414

Tabelle 9: Extraktion einer 5 m ammoniumthiocyanathaltigen 0,01 m Zirkon(IV)-Lösung mit 1 m Tributylphosphat in Abhängigkeit von der Azidität der wässrigen Phase

Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Lösungen, die 5 m an Ammoniumthiocyanat waren, jeweils mit benzolischen Tributylphosphatlösungen extrahiert, deren Tributylphosphatkonzentration zwischen 0,002 und 0,05 Mol/l variiert wurde. Die gefundenen Verteilungskoeffizienten des Zirkons und Hafniums wurden als Funktion der Tributylphosphatkonzentration in logarithmischem Maßstab dargestellt. Aus Abb. 21 ist ersichtlich, daß die Steigung der dabei erhaltenen Geraden bei Zirkon 2,06 und bei Hafnium 1,99 beträgt. Die in diesen Extraktionsreihen gemessenen organischen Metallkonzentrationen wurden auch nach der Geradenmethode ausgewertet. Hierzu wurden im Falle des Zirkons die reziproken Potenzen der mit 100 und im Falle des Hafniums die reziproken Potenzen der mit 200 multiplizierten Tributylphosphatkonzentrationen gegen den reziproken Wert der jeweils 1000fachen organischen Metallkonzentration aufgetragen. Wie man in Abb. 22 und 23 sieht, resultiert jedes Mal für den Exponenten $r=2$ eine Gerade. Damit wird das nach der logarithmischen Methode

C.
7.2.3.

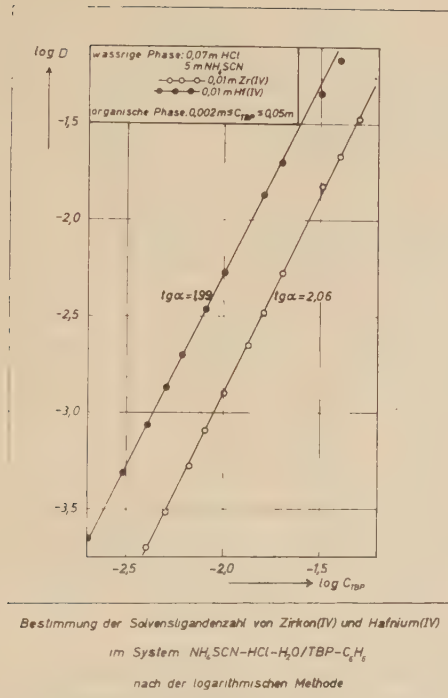


Abb. 21

erhaltene Ergebnis bestätigt, wonach die extrahierten Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Thiocyanatkomplexe 2 Tributylphosphat-Molekeln pro Metallatom enthalten. Als eine direkte Bestätigung dieses Ergebnisses dürfte die Extraktion einer 5 m ammoniumthiocyanathaltigen 0,5 m Zirkonylchloridlösung mit 1 m Tributylphosphat anzusehen sein. Nach Gleichgewichtseinstellung war die organische Phase 0,43 molar an Zirkon(IV) und 0,89 molar an Thiocyanat. Das stöchiometrische Verhältnis von Zirkon, Thiocyanat und Tributylphosphat in der organischen Phase war also 1:2,07:2,32.

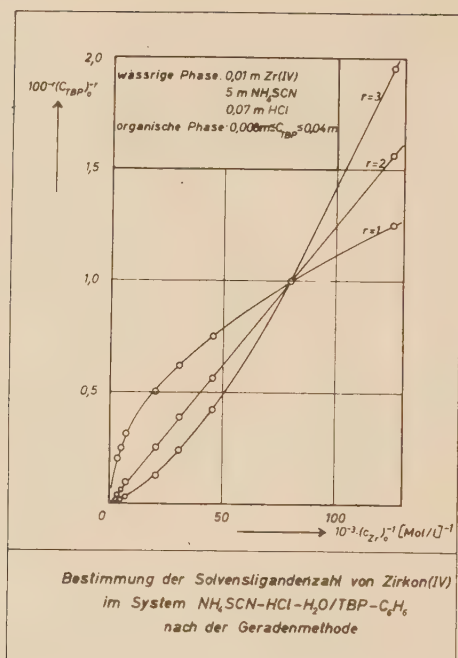


Abb. 22

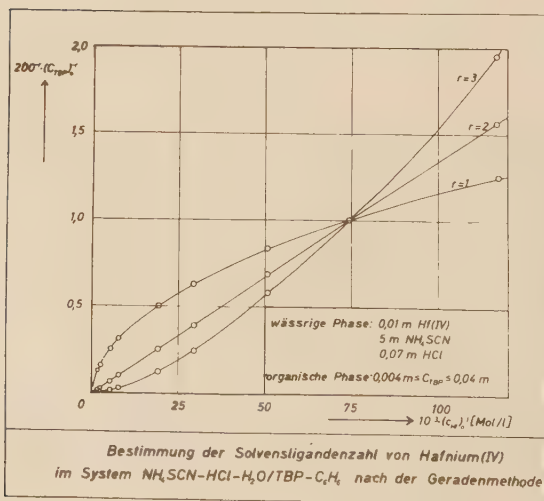


Abb. 23

7.2.4. Formel der extrahierten Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)- Verbindungen

Den vorliegenden Bestimmungen der Thiocyanat- und Tributylphosphatligandenanzahl zufolge muß man annehmen, daß zumindest hauptsächlich Verbindungen mit einheitlicher Zusammensetzung extrahiert werden, in denen die Zahl der anorganischen Liganden und der Solvensliganden pro Metallatom definierte, jeweils ganzzahlige Werte darstellen. In der gefundenen Zusammensetzung $\text{Me(IV)(SCN)}_2(\text{TBP})_2$ sind sowohl zwei oxydative als auch zwei koordinative Valenzen des Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) noch unbesetzt. Für die zwei fehlenden Liganden kann nur Sauerstoff in Frage kommen, und zwar entweder als Hydroxylgruppen oder als Sauerstoffbrücken, je nach dem ob monomere oder polymere Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Verbindungen extrahiert werden. Zur Entscheidung der Frage, ob in den Extrakten monomere oder polymere Verbindungen vorliegen, wurde die Abhängigkeit der Metallverteilung von der vorgegebenen wässrigen Metallkonzentration untersucht. Hierzu wurde in einer Extraktionsreihe bei konstanter Salzsäure-, Thiocyanat- und Tributylphosphatkonzentration die Hafniumkonzentration der wässrigen Phase variiert. Wegen der vollständigen Hydrolyse des als Hafnylchlorid vorgegebenen Hafniums wurde dabei berücksichtigt, daß 1 Mol vorgelegtes Hafnylchlorid 2 Mol Salzsäure entspricht. Die wässrige Lösung wurde daher so hergestellt, daß die zugegebene Salzsäure zusammen mit der aus dem vorgelegten Hafnylchlorid entstandenen Salzsäure eine Salzsäurekonzentration von 0,07 Mol/l ergab. In Abb. 24 sind die bei der Verteilung von Hafnium(IV) zwischen einer 0,07 m salzsauren 5 m Ammoniumthiocyanatlösung und einer benzolischen 0,04 m Tributylphosphatlösung erhaltenen Verteilungskoeffizienten des Hafniums gegen die vorgegebene Hafniumkonzentration in logarithmischem Maßstab aufgetragen. Irving, Rossotti und Williams haben gezeigt⁵²⁾, daß bei konstanter Azidität $[\text{H}]$ und Ligandenkonzentration $[\text{L}]$ und bei gleichen Phasenvolumina bei Gleichgewicht das

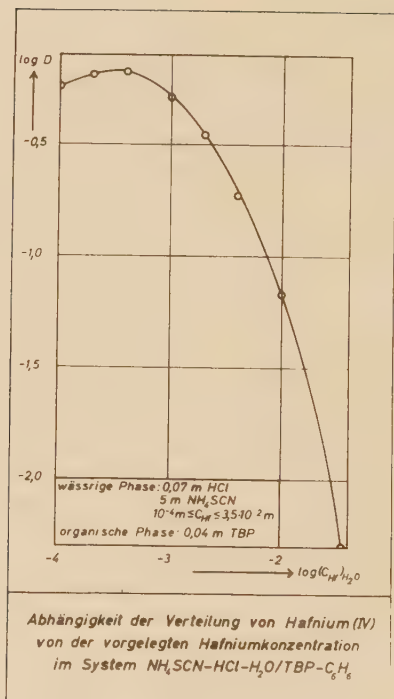


Abb. 24

Verteilungsverhältnis D sich mit der Anfangs-Metallkonzentration in der folgenden Weise ändert:

$$\left(\frac{\partial \log D}{\partial \log C_{\text{Me}}} \right)_{[\text{H}], [\text{L}]} = \frac{(N_{\text{org}} - N_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (1 + D)}{N_{\text{org}} + N_{\text{H}_2\text{O}} \cdot D}$$

Hier bedeutet C_{Me} die insgesamt vorgegebene Metallkonzentration, N_{org} die Polymerisationszahl, d.h. die mittlere Zahl von Metallatomen pro Melekellart in der organischen Phase und $N_{\text{H}_2\text{O}}$ die Polymerisationszahl in der wässrigen Phase.

Wie Abb. 24 zeigt, wird $\log D_{\text{Hf}}$ als Funktion von $\log C_{\text{Hf}}$ durch eine Kurve dargestellt, die bei einer Hafniumkonzentration

tration von etwa $3,2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ein Maximum durchläuft. Das bedeutet, daß bei dieser Hafniumkonzentration N_{org} gleich $N_{\text{H}_2\text{O}}$ ist. Bei kleineren Hafniumkonzentrationen als $3,2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l besitzt die Kurve eine positive Steigung. Danach ist bei diesen Hafniumkonzentrationen N_{org} größer als $N_{\text{H}_2\text{O}}$. Bei größeren Hafniumkonzentrationen als $3,2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ist die Neigung der Kurve negativ, d.h. N_{org} ist kleiner als $N_{\text{H}_2\text{O}}$. Bei Vorgabe sehr kleiner wässriger Hafniumkonzentrationen ist also die Polymerisationszahl des Hafniums in der organischen Phase größer als in der wässrigen Phase und damit größer als 1. Zu jeder vorgegebenen Hafniumkonzentration der wässrigen Phase kann man aus der Steigung der in Abb. 24 dargestellten Kurve sowie aus dem zugehörigen Verteilungskoeffizienten mit Hilfe der obigen Formel das Verhältnis der Polymerisationszahl in der organischen Phase zur Polymerisationszahl in der wässrigen Phase berechnen. So ist z.B. bei einer vorgegebenen Hafniumkonzentration der wässrigen Phase von 10^{-4} Mol/l die Polymerisationszahl des Hafniums in der organischen Phase um den Faktor 1,2 größer als die Polymerisationszahl des Hafniums in der wässrigen Phase, während bei Vorgabe einer wässrigen Hafniumkonzentration von 10^{-2} Mol/l die Polymerisationszahl des Hafniums in der organischen Phase nur noch ein Drittel der Polymerisationszahl des Hafniums in der wässrigen Phase beträgt. Eine Verkleinerung der Polymerisationszahl mit größer werdender Hafniumkonzentration ist unwahrscheinlich. Die Polymerisationszahl des Hafniums in der organischen Phase kann daher mit steigender Hafniumkonzentration entweder gleich bleiben oder größer werden. Ein eventueller Anstieg der Polymerisationszahl des Hafniums in der organischen Phase mit größer werdender Hafniumkonzentration wäre aber, wie man aus dem Kurvenverlauf an der immer größer werdenden negativen Steigung sieht, erheblich geringer als der Anstieg der Polymerisationszahl des Hafniums in der wässrigen Phase. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die extrahierten Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Thiocyanat-Tributylphosphat-Addukte nicht nur in Bezug auf die Zahl der Thiocyanat- und Tributylphosphatliganden pro Metallatom

sondern auch hinsichtlich der Polymerisationszahl einheitliche Verbindungen sind. Da die Polymerisationszahl größer als 1 ist, käme als einfachste Möglichkeit die Formel



mit der Polymerisationszahl 2 in Betracht.

7.3. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) zwischen wässriger Thiocyanatlösung und Cyclohexanon

Mit reinem Cyclohexanon werden Zirkon(IV) und Hafnium(IV) aus wässrigen Lösungen mit genügend hoher Thiocyanatkonzentration praktisch vollständig extrahiert. Bei Erniedrigung der organischen Cyclohexanonkonzentration geht die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) aus thiocyanathaltiger Lösung jedoch rapide zurück. So wird z.B. mit reinem Cyclohexanon aus einer 0,1 m Zirkonylchloridlösung mit einem Ammoniumthiocyanatgehalt von 1 Mol/l das Zirkon mit einem Verteilungskoeffizienten von $1,5 \cdot 10^3$ extrahiert, während das Zirkon mit einer benzolischen 1 m Cyclohexanonlösung aus einer 0,1 m Zirkonylchloridlösung mit einem Ammoniumthiocyanatgehalt von 5 Mol/l nur noch mit einem Verteilungskoeffizienten von $1,3 \cdot 10^{-5}$ extrahiert wird. Die Verteilung von Zirkon und Hafnium ließ sich daher bei so niedrigen Solvenskonzentrationen, wie sie zur Bestimmung der Solvensligandenzahl nach einer der graphischen Methoden erforderlich ist, nicht mehr verfolgen.

Die Thiocyanatligandenzahl konnte dagegen durch Einzelanalysen der organischen Phase bestimmt werden. Bei der Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) zwischen ihren 0,1-

molaren wässrigen Lösungen mit einem Ammoniumthiocyanatgehalt von 1 bis 2 Mol/l und 5 m Cyclohexanonlösung überwiegt die Extraktion des Zirkon- bzw. Hafniumthiocyanatkomplexes die Blindextraktion an Thiocyanat so stark, daß diese sich nur noch ganz geringfügig auswirkt. Das Verhältnis von Thiocyanat zu Metall in der organischen Phase nähert sich hierbei sehr stark dem Wert 2, wie man in Tab.10 an einigen Beispielen sieht.

$(\text{C}_{\text{NH}_4\text{SCN}})_{\text{H}_2\text{O}}$ vorgelegt [Mol/l]	D_{Zr}	$(\text{c}_{\text{SCN}^-})_o : (\text{c}_{\text{Zr}})_o$ Gleichgew.	D_{Hf}	$(\text{c}_{\text{SCN}^-})_o : (\text{c}_{\text{Hf}})_o$ Gleichgew.
1	2,2	2,13	12	2,01
2	23	2,01	160	2,16

Tab. 10: Verhältnis von Thiocyanat zu Metall in der organischen Phase bei der Extraktion von ammoniumthiocyanathaltigen 0,2 m salzsauren 0,1 m Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Lösungen mit einer 5 m Cyclohexanonlösung.

7.4. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat mit Isobutylmethylketon

Die Extrahierbarkeit der Thiocyanate von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) mit Isobutylmethylketon ist zwar geringer als mit Cyclohexanon, mit reinem Isobutylmethylketon und bei genügend hohem Thiocyanatgehalt der wässrigen Phase liegen die Verteilungskoeffizienten aber noch oberhalb von 10. Bei Erniedrigung der Isobutylmethylketonkonzentration fallen auch hier die Verteilungskoeffizienten rapide ab. So beträgt bei der Extraktion einer 0,1 m Zirkonylchloridlösung, die 5-molar an Ammoniumthiocyanat ist, mit einer 5 m Isobutylmethylketon-

lösung der Verteilungskoeffizient nur noch $6 \cdot 10^{-2}$, während bei dem analogen Versuch mit 1 m Isobutylmethylketonlösung kein Zirkon in der organischen Phase mehr nachzuweisen war, d.h. der Verteilungskoeffizient ist kleiner als 10^{-6} . Die Bestimmung der Solvensligandenzahl war daher auch hier nicht möglich.

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Thiocyanatligandenzahl durch Analyse der organischen Phase konnte die Blindextraktion an Thiocyanat relativ zur Metallextraktion nicht ganz so weit zurückgedrängt werden wie bei der Extraktion mit Cyclohexanon, aber die in Tab. 11 enthaltenen Beispiele deuten ebenfalls auf ein Verhältnis von Metall zu Thiocyanat in der extrahierten Verbindung von 1 : 2 hin.

$(\text{C}_{\text{NH}_4\text{SCN}})_{\text{H}_2\text{O}}$ vorgelegt [Mol/l]	D_{Zr}	$(\text{c}_{\text{SCN}^-})_o : (\text{c}_{\text{Zr}})_o$ Gleichgew.	D_{Hf}	$(\text{c}_{\text{SCN}^-})_o : (\text{c}_{\text{Hf}})_o$ Gleichgew.
2	1,8	2,54	15	2,29
3	7,9	2,47	118	2,52

Tabelle 11: Verhältnis von Thiocyanat zu Metall in der organischen Phase bei der Extraktion von ammoniumthiocyanathaltigen 0,2 m salzsauren 0,1 m Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Lösungen mit reinem Isobutylmethylketon.

8. Extraktion von Titan(IV)

8.1. Literaturübersicht

Abgesehen von mehreren Extraktionsverfahren, bei denen Titan(IV) mit Chelatbildnern extrahiert wird, wie z.B. die Extraktion von Titan(IV) aus konzentrierter Salzsäure mit einer Lösung von Thenoyltrifluoracetone in einem Isoamylalkohol-Benzol-Gemisch⁵³⁾, sind nur wenig Verteilungsverfahren für Titan(IV) bekannt.

Gorican und Grdenic beschrieben die Extraktion des Peroxotitan-Komplexes aus schwefelsaurer Lösung mit einer Lösung von Dioctylmethylenbisphosphonsäure in Oktan⁵⁴⁾. Susic extrahierte den Titan-Ascorbinsäurekomplex mit einer Lösung von Tri-n-oktylamin in Xylol⁵⁵⁾. In einigen Arbeiten wird über die Verteilung von Titan(IV) als Thiocyanat berichtet. Vanossi⁵⁶⁾ extrahierte Titan mit Äthylacetat aus wässriger Lösung, die 6-molar an Salzsäure und 0,8-molar an Ammoniumthiocyanat war. Young und White⁵⁷⁾ beschrieben ein Verfahren zur Extraktion von Titan(IV) als Thiocyanat aus salz- oder schwefelsaurer Lösung mit Tri-n-oktylphosphinoxid in Hexan. Namiki, Kakita und Goto⁵⁸⁾ stellten fest, daß Titan(IV) aus einer Lösung, die 3-molar an Ammoniumthiocyanat und 2 bis 3-molar an Salzsäure ist, mit Isobutylmethylketon zu 78 % extrahiert wird. Nach Kletenik läßt sich Titan(IV) aus 0,5 bis 10 m Salz- oder Salpetersäure praktisch vollständig mit Lösungen von Di-n-amylorthophosphorsäure oder Di-n-amylpyrophosphorsäure in Benzol extrahieren⁵⁹⁾.

Untersuchungen über den Mechanismus der Verteilung von Titan(IV) sind nicht bekannt bis auf eine Arbeit⁶⁰⁾, in welcher berichtet wird, daß bei der Verteilung von Titan(IV) zwischen starker Salzsäure und Tributylphosphat die extrahierte Verbindung die Zusammensetzung $TiCl_6^{2-}$ besitzt. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Untersuchung der Extraktion von Titan(IV) als Chlorid führte jedoch zu einem

G.
8.2.
8.2.1.

- 62 -

anderen Ergebnis.

8.2. Die Extraktion von Titan(IV) als Chlorid

Aus wässrigen Lösungen mit einer Salzsäurekonzentration bis zu 8 Mol/l ist Titan(IV) mit Isobutylmethylketon und Cyclohexanon nicht extrahierbar. Bei noch höheren Salzsäurekonzentrationen wird die Mischbarkeit von Isobutylmethylketon und Cyclohexanon mit der wässrigen Phase so groß, daß die beiden Ketone zum überwiegenden Teil aus ihrer benzolischen Lösung in die wässrige Phase übergehen.

Mit Tributylphosphat ist eine mit der Salzsäurekonzentration der wässrigen Phase zunehmende Extrahierbarkeit von Titan(IV) als Chlorid zu beobachten, und zwar setzt eine in Prozent auszudrückende Extrahierbarkeit von Titan(IV) bei einer Salzsäurekonzentration von 5 Mol/l ein. So beträgt der Verteilungskoeffizient der Extraktion einer 5,45 m salzsauren 0,067 m Titan(IV)-Lösung mit reinem Tributylphosphat $4,3 \cdot 10^{-2}$, mit 1 m Tributylphosphat aber nur noch $4,5 \cdot 10^{-4}$. Aus 12 m Salzsäure ist dagegen schon mit 0,2 m Tributylphosphat eine 99-prozentige Extraktion des Titans möglich.

8.2.1. Bestimmung der Solvensligandenzahl der mit Tributylphosphat extrahierten Verbindung

Bei einer Salzsäurekonzentration von 10,8 Mol/l ist die Extrahierbarkeit von Titan(IV) groß genug, um die Verteilungskoeffizienten bei so niedrigen Tributylphosphatkonzentrationen messen zu können, wie es für die Bestimmung der Solvensligandenzahl nach der Geraden- oder der logarithmischen Methode erforderlich ist. Die in der organischen Phase gemessenen Titankonzentrationen erreichten bei der

Verteilung des Titans zwischen einer 10,8 m salzsauren 0,118 m Titan(IV)-Lösung und einer Reine benzolischer Tributylphosphatlösungen mit variiert Tributylphosphatkonzentration teilweise die Größenordnung der jeweils vorgegebenen Tributylphosphatkonzentration. Es war also ein nicht zu vernachlässigender Anteil des vorgegebenen Tributylphosphats in der extrahierten Titanverbindung gebunden. Um die Gleichgewichtskonzentration an Tributylphosphat zu erhalten, wurde dieser an das Titan gebundene Anteil von der vorgegebenen Tributylphosphatkonzentration abgezogen, und zwar unter der Annahme eines stöchiometrischen Verhältnisses von Titan zu Tributylphosphat in der extrahierten Verbindung von 1:2. In Abb. 25 sind die Vertei-

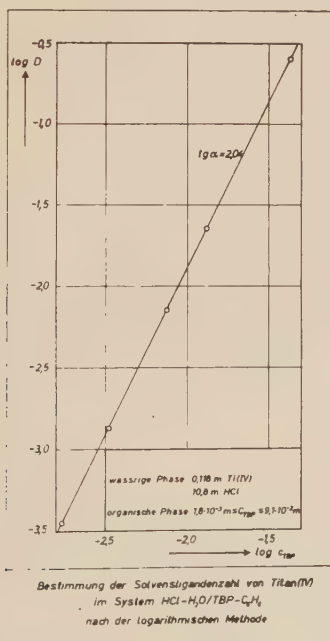


Abb. 25

lungskoeffizienten des Titans als Funktion der so ermittelten Tributylphosphat-Gleichgewichtskonzentrationen in logarithmischem Maßstab dargestellt. Es resultiert eine

Gerade mit der Steigung 2,04. Man darf daher annehmen, daß die Tributylphosphatligandenzahl der extrahierten Verbindung gleich 2 ist. Zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Anwendung der Geradenmethode. Hierzu wurden die reziproken Potenzen der mit 575 multiplizierten Tributylphosphatkonzentrationen jeweils gegen den reziproken Wert der 1000-fachen organischen Titankonzentration aufgetragen. Wie man in Abb. 26 sieht, resultierte für den Exponenten $r = 2$ eine Gerade.

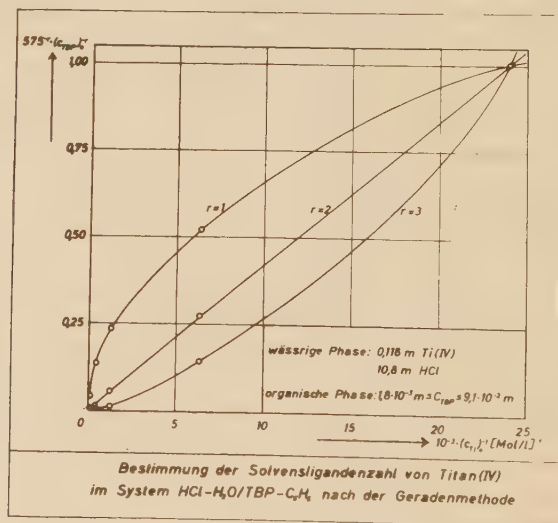


Abb. 26

In einer weiteren Versuchsreihe, in der Titan(IV) zwischen 12,1 m Salzsäure und benzolischen Tributylphosphatlösungen verteilt wurde, war die vorgegebene wässrige Titankonzentration 100mal kleiner. Die Titankonzentration der organischen Phase blieb daher bei allen Versuchen um Größenordnungen unter der jeweils vorgegebenen Tributylphosphatkonzentration, so daß der Anteil des an Titan gebundenen Tributylphosphats vernachlässigt werden konnte. Die in dieser

Versuchsreihe erhaltenen Verteilungskoeffizienten waren jedoch so groß, daß die für die logarithmische Methode gemachte Voraussetzung der Konstanz der wässrigen Metallkonzentration nicht mehr erfüllt war. Überraschenderweise ergab die logarithmische Auftragung der Verteilungskoeffizienten des Titans in Abhängigkeit von der vorgegebenen Tributylphosphatkonzentration auch hier noch eine Gerade mit der Steigung 2,03, wie man in Abb. 27 sieht. Auch die Anwendung

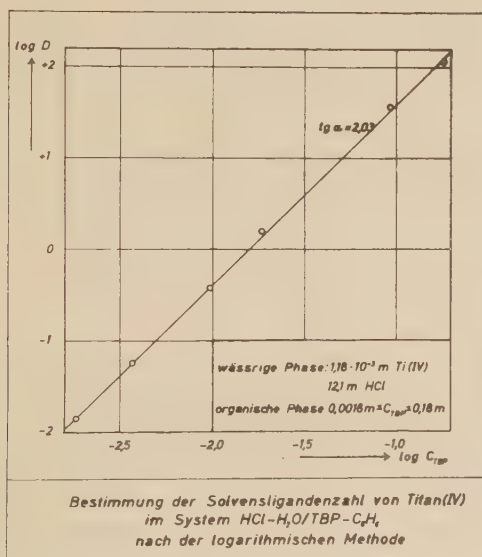


Abb. 27

der Geradenmethode führt zu diesem Ergebnis. Hierzu wurden die reziproken Potenzen der mit 555 multiplizierten Tributylphosphatkonzentrationen jeweils gegen den reziproken Wert der 1000-fachen organischen Titankonzentration aufgetragen. Hierbei resultierte für den Exponenten $r = 2$ eine Gerade (s. Abb. 28).

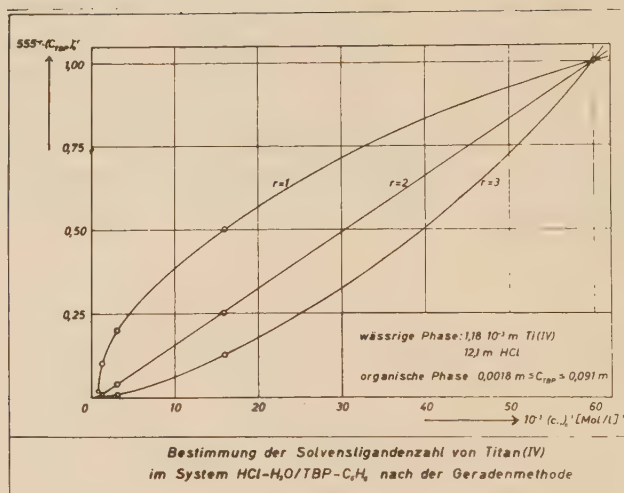


Abb. 28

8.2.2. Versuche zur Bestimmung der Chloridligandenzahl

Nachdem festgestellt worden war, daß Titan aus einer 10,8 n schwefelsauren 0,0664 m Titan(IV)-Lösung mit 0,5 m Tributylphosphat nicht extrahierbar ist, wurde versucht, ob durch Zusatz von Chloridionen eine Verteilung des Titans zu erreichen ist. Aber auch als die 10,8 n schwefelsaure Titan(IV)-Lösung 1-molar an Kaliumchlorid gemacht worden war, wurde mit 0,5 m Tributylphosphat kein Titan extrahiert. Demnach scheinen die in schwefelsaurer Lösung vorliegenden Sulfato-Komplexe des Titans eine Verteilung des Titans als Chlorid zu verhindern.

Es wurde weiter versucht, Perchlorsäure als inerte Säure für die Untersuchung der Abhängigkeit der Verteilung des Titans von der Chloridkonzentration zu verwenden. Aus per-

chlorsauren Lösung ist Titan aber bereits ohne Anwesenheit von Chlorid extrahierbar. So wird Titan z.B. aus einer 12 m perchlorsauren $2,5 \cdot 10^{-3}$ m Titan(IV)-Lösung mit 0,1 m Tributylphosphat schon zu 98 % extrahiert. Anscheinend gibt es also keine Säure, die sich bei der für die Verteilung von Titan als Chlorid notwendigen Azidität dem Titan gegenüber inert verhält, d.h. die unter diesen Bedingungen das Titan weder in der wässrigen noch in der organischen Phase komplex bindet.

Daraufhin wurde versucht, die Chloridligandenzahl durch Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses von Chlorid zu Titan in der organischen Phase zu ermitteln. Unter den Bedingungen, unter denen Titan(IV) mit Tributylphosphat als Chlorid extrahiert wird, ist jedoch die Blindextraktion an Chlorid sehr hoch. Außerdem ist die Blindextraktion an Chlorid nicht unabhängig von der Extraktion der Titan(IV)-Chlorid-Komplexverbindung, d.h. das Titan(IV) reagiert mit dem schon blind extrahierten Chlorid. Dies geht daraus hervor, daß das Verhältnis aus der korrigierten organischen Chloridkonzentration (korrigiert durch Abzug des bei Abwesenheit von Titan unter sonst gleichen Bedingungen blind extrahierten Chlorids) und der organischen Titankonzentration mit steigender Titankonzentration der organischen Phase kleiner wird, während dieses Verhältnis bei Unabhängigkeit der Blindextraktion des Chlorids von der Extraktion des Titan(IV)-Chlorid-Tributylphosphat-Adduktes konstant sein müßte. Aus den in Tab. 12 angeführten Beispielen geht lediglich hervor, daß das Verhältnis von Chlorid zu Titan in der extrahierten Verbindung kleiner als fünf ist. Eine Entscheidung darüber, ob dieses Verhältnis gleich vier oder kleiner als vier ist, wurde nicht getroffen. Doch ist anzunehmen, daß die mit Tributylphosphat extrahierte Titan(IV)-Chloridverbindung analog zusammengesetzt ist wie die mit Tributylphosphat extrahierten Zirkon(IV)- und Hafnium(IV)-Chloridverbindungen und somit auch bei der extrahier-

c_{PBP} vorgelegt [Mol/l]	$(c_{\text{Cl}^-})_{\text{blind}}$ org. Ph. [Mol/l]	$(c_{\text{Cl}^-})_{\text{org}}$ [Mol/l]	$(c_{\text{Ti}})_{\text{org}}$ [Mol/l]	$[c_{\text{Cl}^-} - (c_{\text{Cl}^-})_{\text{blind}}] : c_{\text{Ti}}$ org. Ph.	$c_{\text{Cl}^-} : c_{\text{Ti}}$ org. Ph.
0,18	0,14	0,28	0,057	2,5	4,9
0,20	0,19	0,29	0,065	1,5	4,5
0,25	0,25	0,36	0,079	1,4	4,6

Tabelle 12: Verhältnis von Chlorid zu Titan in der organischen Phase bei der Extraktion einer 10,8 m salzsauren 0,118 m Titan (IV)-Lösung mit benzolischen Tributylphosphatlösungen

C.
8.2.2.

- 69 -

ten Titanverbindung die Zahl der Chloridionen pro Titanatom gleich vier ist.

D. Diskussion der Ergebnisse

Angesichts des sehr komplexen und bis heute in nur bescheidenen Ansätzen geklärten Verhaltens von Titan(IV), Zirkon(IV) und Hafnium(IV) in wässriger Lösung erscheint es als fast unmöglich, sich einen vollständigen Überblick über die Lage der Gleichgewichte zu verschaffen, um so ein umfassendes Verteilungsschema angeben zu können, das alle hier beteiligten Reaktionen und Gleichgewichte in der wässrigen und organischen Phase berücksichtigt. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen im wesentlichen nur so viel, daß die Verteilung der Halogenide der IVa-Gruppenelemente zwischen ihren wässrigen Lösungen und sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln grundsätzlich nach zwei verschiedenen Mechanismen möglich ist. Dies geht schon aus dem Verlauf der Extrahierbarkeit der Chloride von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) mit Tributylphosphat in Abhängigkeit von der Azidität der wässrigen Phase hervor (Abb. 4, S. 20). Wenn man die Verteilungskoeffizienten der Extraktion einer 0,01 m Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Lösung mit Tributylphosphat beginnend bei einer Salzsäurekonzentration der wässrigen Phase von 0,02 Mol/l bis zu extrem hohen Salzsäurekonzentrationen verfolgt, so bemerkt man zunächst bis zu einer Salzsäurekonzentration von 0,03 Mol/l einen leichten Anstieg, darauf bis zu einer Salzsäurekonzentration von 0,2 Mol/l ein Absinken der Verteilungskoeffizienten um eine bis zwei Zehnerpotenzen und schließlich bis zu extrem hohen Salzsäurekonzentrationen einen stetig größer werdenden Anstieg der Verteilungskoeffizienten. Ausgehend von einer Salzsäurekonzentration der wässrigen Phase von 0,2 Mol/l ist eine Verbesserung der Extrahierbarkeit von Zirkon bzw. Hafnium als Chlorid somit sowohl durch Erhöhung als auch durch Erniedrigung der wässrigen Azidität zu erreichen. Während eine Verbesserung der Extrahierbarkeit durch Erhöhung der wässrigen Azidität praktisch unbegrenzt möglich ist, ist allerdings eine Verbesserung der Extrahierbarkeit durch Erniedrigung der wässrigen Azidität durch die

gleichzeitig damit verbundene Hydrolyse und Polymerisation der extrahierbaren Zirkon- bzw. Hafnium-Spezies begrenzt. Hierauf dürfte die Verringerung der Extrahierbarkeit bei Erniedrigung der wässrigen Säurekonzentration von 0,03 auf 0,02 Mol/l, die etwa einer Erhöhung des pH-Wertes von 1,5 auf 1,7 entspricht, zurückzuführen sein. Wenn man von der Störung der Verteilung bei sehr kleinen Aziditäten durch Hydrolyse und Polymerisation absieht, so kann man sagen, daß eine maximale Extraktion von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Chlorid einerseits bei einer möglichst hohen und andererseits bei einer möglichst niedrigen Azidität der wässrigen Phase zu erreichen ist, oder anders ausgedrückt, bei dem einen Verteilungsmechanismus wird die Extraktion von Zirkon und Hafnium durch Protonen begünstigt, während die Extraktion von Zirkon und Hafnium bei dem anderen Verteilungsmechanismus durch Protonen zurückgedrängt wird. Einen ähnlichen Verlauf der Extrahierbarkeit in Abhängigkeit von der wässrigen Azidität haben Specker und Arend²⁵⁾ bei der Verteilung von Molybdän(VI) und Wolfram(VI) zwischen Salzsäure und Tributylphosphat beobachtet. Auch hier durchlaufen die Verteilungskoeffizienten bei jeweils einer bestimmten H^+ -Ionenkonzentration der wässrigen Phase ein Minimum. Ebenso wie bei der Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) deutet dies auf einen durch Protonen gehemmten Verteilungsmechanismus bei niedrigen Aziditäten und auf einen durch Protonen begünstigten Verteilungsmechanismus bei hohen Aziditäten hin. Tatsächlich konnten Specker und Arend zeigen, daß die aus verdünnter Salzsäure extrahierten Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-Verbindungen eine andere Zusammensetzung besitzen als die aus konzentrierter Salzsäure extrahierten Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-Verbindungen.

Die Verteilung von Zirkon(IV) zwischen stark salzsauren Lösungen und Tributylphosphat wurde bereits von Levitt und Freund untersucht⁴¹⁾. Sie fanden, daß die extrahierte Verbindung Zirkon, Chlorid und Tributylphosphat im Verhältnis 1 : 4 : 2 enthält und nahmen daraufhin an, daß in der orga-

nischen Phase die Verbindung $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$ vorliegt. Yagodin und Mitarbeiter⁴²⁾ fanden aber, daß die extrahierte Verbindung darüber hinaus noch zwei Protonen pro Zirkonatom enthält. In einer weiteren Arbeit⁶¹⁾ untersuchten Yagodin und Mitarbeiter die Verteilung von Zirkon(IV) als Chlorid zwischen stark salzsauren Lösungen und Di-*i*-amyl-methylphosphonat und kamen zu der Deutung, daß nicht das freie Solvens das aktive Extraktionsmittel darstellt, sondern erst das aus Solvens und Salzsäure gebildete Addukt. Analog dazu könnte man der entsprechenden mit Tributylphosphat extrahierten Verbindung, vorausgesetzt, daß sie monomer ist, die Formel $\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{TBP} \cdot \text{HCl})$ zuerteilen. Aus der Abhängigkeit der Extrahierbarkeit des Zirkons und Hafniums von der Azidität der wässrigen Phase läßt sich die Beteiligung von Protonen an dem Verteilungsvorgang lediglich in qualitativer Hinsicht erkennen. Bei der logarithmischen Darstellung der Verteilungskoeffizienten als Funktion der wässrigen Azidität resultiert eine Kurve mit kontinuierlich sich ändernder Neigung (s. Abb. 4, S. 20). Z.B. nimmt die Steigung der Kurve bei Erhöhung der wässrigen Saurekonzentration von 0,05 auf 5 Mol/l stetig von ca. -4 auf +4,8 zu. Aus der Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Azidität der wässrigen Phase geht somit nicht eindeutig hervor, wieviele Protonen pro Metallatom in der extrahierten Verbindung enthalten sind, sondern nur die Richtung, in welcher die Protonen die Verteilung von Zirkon und Hafnium jeweils beeinflussen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Protonen nicht direkt sondern nur indirekt in die Verteilungsreaktion eingreifen, indem sie einerseits bei dem für hohe Säurekonzentrationen gültigen Verteilungsmechanismus erst einmal durch Adduktbildung mit dem freien Tributylphosphat das aktive Solvens bilden und in der wässrigen Phase die Bildung der extrahierbaren Spezies bewirken und andererseits bei dem für niedrige Säurekonzentrationen gültigen Verteilungsmechanismus die Bildung einer hier extrahierbaren Spezies zurückdrängen. Das von den oben genannten Autoren

bereits als 1 : 4 : 2 gefundene Verhältnis von Zirkon, Chlorid und Tributylphosphat in der aus stark salzsauren Lösungen extrahierten Zirkonverbindung konnte bestätigt werden. Die in der vorliegenden Arbeit außerdem durchgeführte Untersuchung der Verteilung von Hafnium zwischen stark salzsaurer Lösung und Tributylphosphat ergab zwar 5 bis 10mal kleinere Verteilungskoeffizienten als bei der Verteilung des Zirkons unter gleichen Bedingungen, aber der dabei in der organischen Phase gebildete Hafniumkomplex enthält Hafnium, Chlorid und Tributylphosphat ebenfalls im Verhältnis 1 : 4 : 2.

Während Zirkon und Hafnium aus stark salzsaurer Lösung mit Tributylphosphat praktisch vollständig extrahierbar sind, beträgt die Extraktion von Zirkon und Hafnium als Chlorid aus schwach saurer Lösung bestenfalls 5 % und ist daher für die Isolierung und Trennung von Zirkon und Hafnium ohne Bedeutung. Wegen der geringen Extrahierbarkeit, die sich nur bei sehr hohen Chlorid- und Tributylphosphat-Konzentrationen verfolgen läßt, konnte die Zusammensetzung der aus schwach sauren Lösungen extrahierten Chlorid-Komplexe von Zirkon und Hafnium nicht untersucht werden. Im Gegensatz zur Extraktion aus stark salzsaurer Lösung, bei der Zirkon mit einem rund 5 bis 10mal größeren Verteilungskoeffizienten als Hafnium extrahiert wird, gleichen sich die Verteilungskoeffizienten von Zirkon und Hafnium bei der Extraktion aus schwach saurer Lösung stark an, und der Verteilungskoeffizient des Zirkons ist bei einem pH-Wert der wässrigen Lösung von 1,5 nur noch um den Faktor 1,2 größer als der des Hafniums.

Auch als Bromide besitzen Zirkon(IV) und Hafnium(IV) eine maximale Extrahierbarkeit mit Tributylphosphat einerseits bei einer möglichst hohen und andererseits bei einer möglichst niedrigen Azidität der wässrigen Phase, wobei sich die Störung durch Hydrolyse und Polymerisation der Metallionen auch hier bei pH-Werten oberhalb 1,5 durch Abnahme der Verteilungskoeffizienten bemerkbar macht. Der Unterschied

zwischen dem Verteilungsmechanismus bei hoher Azidität und dem bei niedriger Azidität tritt bei der Verteilung der Bromide jedoch noch deutlicher hervor als bei der Verteilung der Chloride. Aus schwach saurer Lösung ist die Extrahierbarkeit der Bromide um rund zwei Zehnerpotenzen größer als die der Chloride. Im Gegensatz zu den Chloriden, wo die Extrahierbarkeit bei Erhöhung der wässrigen Azidität bei einer Salzsäurekonzentration von 0,2 Mol/l ein ziemlich scharfes Minimum durchläuft, geht die Extrahierbarkeit der Bromide mit zunehmender wässriger Azidität viel langsamer zurück und hört schließlich bei einer Bromwasserstoffsäurekonzentration der wässrigen Phase von 3 Mol/l praktisch ganz auf. Während noch aus 6 m Bromwasserstoffsäure mit Tributylphosphat nur minimale Spuren an Zirkon und Hafnium extrahiert werden, setzt die Extrahierbarkeit von Zirkon und Hafnium bei einer Bromwasserstoffsäurekonzentration von 8 Mol/l plötzlich ein, allerdings mit Verteilungskoeffizienten, die rund drei Zehnerpotenzen unter den Verteilungskoeffizienten der Extraktion von Zirkon und Hafnium aus 8 m Salzsäure liegen.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der aus 8 m Bromwasserstoffsäure mit Tributylphosphat extrahierten Zirkonverbindung ergab ein Verhältnis von Zirkon : Bromid : Tributylphosphat von 1 : 3 : 2. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß die Anzahl der pro Zirkonat in diesem Komplex enthaltenen Bromidionen nicht so sicher bestimmt werden konnte wie die Zahl der Chloridionen pro Zirkonat in der aus 8 m Salzsäure extrahierten Zirkonverbindung, und zwar einmal wegen der erheblich kleineren Verteilungskoeffizienten gegenüber der Extraktion aus 8 m Salzsäure und zum anderen wegen der höheren Blindextraktion an Bromid gegenüber der Blindextraktion an Chlorid. Hafnium(IV) ist aus 8 m Bromwasserstoffsäure um eine Zehnerpotenz schlechter extrahierbar als Zirkon(IV). Eine Untersuchung der Zusammensetzung des in der organischen Phase vorliegenden Hafniumkomplexes wäre daher noch unsicherer und wurde nicht durchgeführt. Zu untersuchen

bliebe ferner noch die Zahl der Protonen pro Metallatom in der aus 8 m Bromwasserstoffsäure mit Tributylphosphat extrahierten Zirkon- bzw. Hafniumverbindung.

Ähnlich wie bei der Extraktion der Chloride schon beobachtet wurde, gleichen sich die Verteilungskoeffizienten von Zirkon und Hafnium auch bei der Extraktion der Bromide aus schwach saurer Lösung stark an, und der Verteilungskoeffizient von Zirkon übertrifft den von Hafnium bei einem pH-Wert der wässrigen Phase von 1,5 nur noch um den Faktor 1,1. Obwohl die Extrahierbarkeit der Bromide bei niedriger wässriger Azidität schon erheblich besser ist als die der Chloride, läßt sich auch hier die Extrahierbarkeit nur bei so hohen Bromid- und Tributylphosphatkonzentrationen verfolgen, daß die Zusammensetzung der extrahierten Verbindungen nicht bestimmt werden konnte.

Bei den Jodiden und Thiocyanaten von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) ist der für niedrige Azidität gültige Verteilungsmechanismus so stark ausgeprägt, daß eine praktisch vollständige Extraktion mit Tributylphosphat möglich ist, bei den Thiocyanaten darüber hinaus sogar mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon. Auch hier geht die Extrahierbarkeit mit zunehmender Azidität der wässrigen Phase zurück, und bei einer Säurekonzentration von 4 Mol/l werden nur noch minimale Spuren an Zirkon bzw. Hafnium extrahiert. Die Verteilung von Zirkon(IV) zwischen Jodwasserstoffsäure und 1 m Tributylphosphat wurde bis zu einer Säurekonzentration von 7,6 Mol/l weiter verfolgt, aber auch bei dieser Jodwasserstoffsäurekonzentration der wässrigen Phase ging Zirkon nicht in nachweisbarer Menge in die organische Phase. Die Verteilung von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat wurde wegen der Instabilität der Thiocyansäure bei höheren Säurekonzentrationen als 4 Mol/l nicht untersucht.

Während die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Jodid zur Bestimmung der Tributylphosphatligandenanzahl noch zu gering war, konnte die Jodid-Ligandenanzahl bestimmt werden, und zwar wurde festgestellt, daß sowohl der in der

organischen Phase vorliegende Zirkon-Komplex als auch der analoge Hafnium-Komplex zwei Jodid-Ionen pro Metallatom enthält. Die Extrahierbarkeit von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat ist um mehrere Größenordnungen besser als die der Jodide, und so konnte neben der Thiocyanatligandenzahl auch die Tributylphosphatligandenzahl der extrahierten Thiocyanat-Komplexe bestimmt werden. Die Untersuchung der Zusammensetzung ergab, daß die in der organischen Phase vorliegenden Komplexe Metall, Thiocyanat und Tributylphosphat im Verhältnis 1 : 2 : 2 enthalten.

Die Untersuchung der Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Metallkonzentration ergab ferner, daß die extrahierten Komplexe nicht monomer sind. Geht man von der einfachst möglichen Annahme aus, daß die Komplexe dimer sind, so käme die Formel



in Frage.

Die Extraktion von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon läßt sich nicht bei so niedrigen Solvenskonzentrationen durchführen wie die Extraktion mit Tributylphosphat, so daß hier die Solvensligandenzahl nicht bestimmt werden konnte. Als Thiocyanatligandenzahl wurde dagegen auch hier zwei gefunden, so daß für die mit Cyclohexanon und Isobutylmethylketon extrahierten Thiocyanatkomplexe von Zirkon und Hafnium eine analoge Formel wie für die mit Tributylphosphat extrahierten Komplexe anzunehmen ist. Sieht man davon ab, daß Yagodin und Sinegribova⁵¹⁾ den mit Di-i-amyl-methylphosphonat (DIAMP) extrahierten Zirkon- bzw. Hafnium-Komplex monomer formuliert haben, so entspricht die von diesen Autoren angegebene Formel $\text{Me}(\text{OH})_2(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{DIAMP}$ dem hier gefundenen Ergebnis.

In einer Arbeit⁵⁰⁾, in welcher Fischer und Mitarbeiter den Mechanismus der von ihnen ausgearbeiteten Trennung von Zirkon und Hafnium durch Verteilen der Thiocyanate zwischen Wasser und Isobutylmethylketon diskutieren, werden einige Fragen aufgeworfen, die nun befriedigend beantwortet werden können. So reicht z.B. die Annahme der Polymerisation von Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) in der wässrigen Phase völlig aus zur Erklärung der Beobachtung, daß die Verteilungskoeffizienten von Zirkon und Hafnium mit zunehmender Metallkonzentration abnehmen. Nach der von Irving, Rossotti und Williams⁵²⁾ abgeleiteten Formel für die Beschreibung der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D in Abhängigkeit von der vorgegebenen Metallionenkonzentration C_{Me} bei konstanter Ligandenkonzentration $[L]$ und Protonenkonzentration $[H]$

$$\left(\frac{\partial \log D}{\partial \log C_{Me}} \right)_{[H], [L]} = \frac{(N_{org} - N_{H_2O}) \cdot (1 + D)}{N_{org} + N_{H_2O} \cdot D}$$

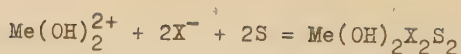
erreicht der Verteilungskoeffizient einen maximalen Wert, wenn die Polymerisationszahl N_{H_2O} in der wässrigen Phase gleich der Polymerisationszahl N_{org} in der organischen Phase ist, und der Verteilungskoeffizient wird mit zunehmender Metallionenkonzentration kleiner, wenn die Polymerisationszahl in der wässrigen Phase größer als in der organischen Phase ist. Aus der Steigung der Kurve, die man durch logarithmische Darstellung der Verteilungskoeffizienten als Funktion der vorgegebenen Metallkonzentration erhält, sowie aus dem jeweiligen Verteilungskoeffizienten kann man dann das Verhältnis der Polymerisationszahl der wässrigen Phase zur Polymerisationszahl der organischen Phase errechnen, wie in der vorliegenden Arbeit an dem Beispiel der Extraktion von Hafnium als Thiocyanat mit Tributylphosphat durchgeführt wurde. Der Verteilungskoeffizient des Hafniums ging dabei so weit zurück, daß schließlich trotz zunehmender wässriger Anfangs-Hafniumkonzentration auch sogar die organische Hafnium-Konzentration rapide zurückging. Die wässrige Thiocyanationen-Konzentration dieser Versuchsreihe war so groß

gewählt worden; daß das stöchiometrische Verhältnis von Thiocyanat zu Hafnium in der wässrigen Phase auch bei der größten hierbei vorgelegten Hafniumkonzentration immer noch größer als 100 war. Dies zeigt deutlich, daß die von Fischer gegebene Erklärung kaum zutreffen kann, wonach die Abnahme der Verteilungskoeffizienten mit zunehmender vorgegebener Metallionenkonzentration darauf beruht, daß bei konstanter Thiocyanationenkonzentration und steigender Metallionenkonzentration das Verhältnis von Thiocyanat zu Metall in der wässrigen Phase schließlich so klein wird, daß nicht mehr genügend Thiocyanationen pro Metallion zur Bildung einer extrahierbaren Metallthiocyanat-Spezies vorhanden sind.

Johnson und Kraus⁶²⁾ untersuchten den Einfluß der Azidität auf die Polymerisation von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) in wässriger Lösung durch Ultrazentrifugieren und stellten fest, daß die Polymerisationszahl mit sinkender Azidität steigt. Damit stimmt überein, daß die von W. Fischer und Mitarbeitern bei der Extraktion von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Thiocyanat mit Isobutylmethylketon durch logarithmische Darstellung der Verteilungskoeffizienten als Funktion der vorgegebenen Metallkonzentration erhaltenen Kurven mit zunehmender Azidität immer flacher werden, genauer gesagt, daß die negative Steigung dieser Kurven immer kleiner wird, was bedeutet, daß die Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Azidität immer unabhängiger von der vorgegebenen wässrigen Metallionenkonzentration werden. Johnson und Kraus stellten in der zitierten Arbeit außerdem fest, daß die Polymerisationszahl bei hohen Aziditäten für Zirkon(IV) und Hafnium(IV) den gleichen Wert besitzt, nach kleineren Aziditäten aber bei Zirkon(IV) stärker zunimmt als bei Hafnium(IV). Die Beobachtung, daß bei der Verteilung der Chloride, Bromide und Jodide die Verteilungskoeffizienten des Zirkons und Hafniums sich mit abnehmender Azidität angleichen, während bei hohen Aziditäten der Verteilungskoeffizient des Zirkons 5 bis 10 mal so groß ist wie der des Hafniums, läßt sich demnach ein-

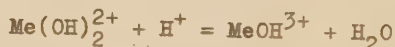
fach damit erklären, daß mit abnehmender Azidität das Zirkon(IV) der Verteilungsreaktion in stärkerem Maße durch Polymerisation entzogen wird als das Hafnium(IV). Ebenso kann die anders kaum zu deutende Tatsache, daß Hafnium als Thiocyanat besser extrahiert wird als Zirkon, damit erklärt werden, daß Zirkon(IV) bei den hier erforderlichen niedrigen Aziditäten stärker polymerisiert vorliegt als Hafnium(IV). Ganz analog dazu läßt sich die Beobachtung, daß bei hohen Aziditäten die Trennfaktoren für Zirkon und Hafnium durch Zusatz von Sulfat-Ionen kleiner werden, damit erklären, daß Zirkon(IV) der Verteilungsreaktion in stärkerem Maße durch Bildung von Sulfato-Komplexen entzogen wird als Hafnium(IV), und ebenso kann man den von W. Fischer und Mitarbeitern⁶³⁾ zur Erzielung einer höheren Trennwirkung benutzten Effekt, daß bei der Verteilung der Thiocyanate die Trennfaktoren von Zirkon und Hafnium durch Zusatz von Sulfat-Ionen größer werden, mit der gegenüber Hafnium(IV) größeren Tendenz des Zirkon(IV) zur Bildung von Sulfato-Komplexen erklären.

Da eine Aziditätserhöhung eine Erniedrigung der Polymerisationszahl der Metallionen in der wässrigen Phase bewirkt, könnte man zunächst annehmen, daß Protonen die Extraktion fördern. Offenbar wird aber dieser zu erwartende Effekt durch eine andere Wirkung der Protonen überlagert, denn tatsächlich wird die Extraktion von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) bei niedrigen Säurekonzentrationen durch Aziditätserhöhung zurückgedrängt. Ein möglicher Hinweis für den Eingriff der Protonen in die Verteilung ergibt sich daraus, daß die extrahierten Komplexe nur zwei Halogenidionen pro Metallatom enthalten und demnach in der zweiten Hydrolysestufe vorliegen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß Zirkon- und Hafnium-Ionen nur dann extrahiert werden, wenn sie in der wässrigen Phase ebenfalls in der zweiten Hydrolysestufe vorliegen. Der Verteilungsvorgang würde danach, wenn man die Metallspezies der Einfachheit halber monomer formuliert, nach folgender Reaktionsgleichung ablaufen:



X^- = Halogenidion
 S = Solvensmolekel

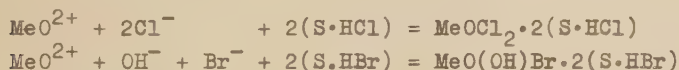
Die Zurückdrängung der Extraktion durch Aziditätserhöhung wäre dann damit zu erklären, daß die Protonen mit den extrahierbaren Metallspezies gemäß der Gleichung



zu nicht oder weniger gut extrahierbaren Metallspezies reagieren.

Im Gegensatz dazu wird bei hohen Säurekonzentrationen die Extraktion von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Chlorid bzw. Bromid durch Aziditätserhöhung begünstigt. Dies kann nicht allein mit der Annahme erklärt werden, daß das bei hohen Säurekonzentrationen protonierte Solvens extraktionswirksamer als das freie Solvens ist. So wird z.B. aus 6 m Bromwasserstoffsäure mit 1 m Tributylphosphat praktisch noch kein Zirkon extrahiert, obwohl das Tributylphosphat unter diesen Bedingungen schon zu 23 % protoniert vorliegt, während Zirkon aus 8 m Bromwasserstoffsäure bereits bei erheblich niedrigeren Konzentrationen an protoniertem Tributylphosphat extrahiert wird. Ausschlaggebend für die bei hohen Säurekonzentrationen zu beobachtende rapide Zunahme der Extrahierbarkeit von Zirkon und Hafnium als Chlorid bzw. Bromid dürfte vielmehr sein, daß in der wässrigen Phase ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen stark hydrolysierten oder halogenisierten Zirkon(IV)- und Hafnium(IV)-Ionen vorliegt, welches durch Protonen in Richtung extrahierbarer Zirkon- und Hafnium-Spezies verschoben wird. In diesem Zusammenhang ist eine Untersuchung von Naumann⁶⁴⁾ zu erwähnen, wonach in stark salzsauren Lösungen ZrO^{2+} -Kationen und ZrOCl_4^{2-} -Anionen auftreten. Ob nun eines von diesen Ionen oder eine noch andere Spezies direkt am Verteilungsvorgang beteiligt ist, ist schwer zu entscheiden. Während das von anderen Autoren für den extrahierten Zirkon(IV)-

Chlorid-Komplex bereits angegebene Verhältnis von Metall zu Chlorid zu Tributylphosphat von 1 : 4 : 2 bestätigt werden konnte und für den entsprechenden Hafnium(IV)-Chlorid-Komplex dieses Verhältnis ebenso gefunden wurde, ergab sich bei dem um drei Zehnerpotenzen schlechter extrahierbaren Zirkon(IV)-Bromid-Komplex ein Verhältnis von Metall zu Bromid zu Tributylphosphat von 1 : 3 : 2. Wenn man annimmt, daß jede an das Metall gebundene Tributylphosphatmolekel jeweils eine Halogenwasserstoff-Molekel bindet, so ist in den extrahierten Komplexen die Chloridligandenzahl des Metalls gleich 2 und die Bromidligandenzahl des Metalls gleich 1. Geht man ferner davon aus, daß das ZrO^{2+} bzw. HfO^{2+} Kation extrahiert wird, so wäre der Verteilungsvorgang bei hohen Säurekonzentrationen durch folgende Reaktionsgleichungen zu formulieren



Titan(IV) wird aus starker Salzsäure zwar ungefähr um den Faktor 10^4 schlechter extrahiert als Zirkon(IV) und Hafnium(IV), die Extraktion ist aber bei genügend hoher Salzsäure- und Tributylphosphatkonzentration noch fast vollständig. Die Tributylphosphatligandenzahl der extrahierten Verbindung ist wie schon bei den Zirkon- und Hafniumkomplexen gleich zwei. Entgegen den Angaben anderer Autoren⁶⁰⁾, wonach der aus starker Salzsäure mit Tributylphosphat extrahierte Titan(IV)-Komplex die anorganische Zusammensetzung $TiCl_6^{2-}$ besitzt, wurde bei möglichst weitgehender Ausschaltung der Blindextraktion an Salzsäure ein Verhältnis von Titan zu Chlorid in der organischen Phase von 1:4,5 gefunden. Dies bedeutet so viel, daß die Chloridligandenzahl des Titans in dem extrahierten Komplex auf jeden Fall kleiner als fünf ist, und daß die extrahierte Titanverbindung wahrscheinlich ebenso wie die aus starker Salzsäure mit Tributylphosphat extrahierten Zirkon- und Hafniumverbindungen vier Chloridionen

pro Metallatom enthält. Außerdem ist es nach allen Erfahrungen und Ergebnissen zum Extraktionsmechanismus anorganischer Kationen sehr unwahrscheinlich, daß zweifach geladene Komplexe extrahiert werden. Jedoch dürfte Titan nach einem etwas anderen Mechanismus als Zirkon und Hafnium verteilt werden, da Titan(IV) in starker Salzsäure im Gegensatz zu Zirkon(IV) und Hafnium(IV) als Hexachlorokomplex vorliegt⁶⁵⁾⁶⁶⁾. Auch hier wäre die extrahierte Titanverbindung noch auf einen eventuellen Gehalt an Protonen zu untersuchen.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit untersuchten Verteilungssysteme mit Hilfe der Verteilungskoeffizienten wäre durchaus möglich, wenn die Verteilungskoeffizienten bei allen Verteilungssystemen unter analogen Bedingungen bestimmt werden könnten, also bei für alle Verteilungssysteme gleichen Solvens- und Halogenid-Ligandenkonzentrationen. Vielfach unterscheiden sich zwei Verteilungssysteme jedoch so stark, daß die Verteilungskoeffizienten des einen Verteilungssystems nicht bei den gleichen Konzentrationsverhältnissen bestimmbar sind wie die des anderen Verteilungssystems. Z.B. ist Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) als Thiocyanat mit einer Isobutylmethylketonlösung einer Konzentration von 3,5 Mol/l und weniger nicht mehr extrahierbar. Reines Tributylphosphat, das sich im Gleichgewicht mit Wasser befindet, ist aber nur knapp 3,5-molar, so daß man Zirkon(IV) und Hafnium(IV) aus wässriger Thiocyanatlösung nicht gleichzeitig mit Tributylphosphat und Isobutylmethylketon von einundderselben Solvenskonzentration extrahieren kann. Es ist daher nicht möglich, die Verteilungskoeffizienten der Extraktion von Zirkon(IV) bzw. Hafnium(IV) als Thiocyanat mit Tributylphosphat einerseits und Isobutylmethylketon andererseits miteinander zu vergleichen. Dagegen ist man von den Konzentrationsbedingungen in gewissen Grenzen unabhängig, wenn man die heterogene Verteilungskonstante K_D zum Vergleich verschiedener Verteilungssysteme heranzieht. Dies ist wiederum nur möglich, wenn sämtliche das Verteilungsgleichgewicht beeinflussende Konzentrations-

parameter in ihrer Wirkung quantitativ erfaßt werden. Diese Voraussetzung ist aber bei den hier untersuchten Verteilungssystemen lediglich für die Solvenskonzentration erfüllt. Soweit die Solvensligandenzahl bestimmbar ist, ergibt sich der Wert 2 stets eindeutig aus einer aus dem Massenwirkungsgesetz ableitbaren Beziehung (logarithmische Methode, Geradenmethode) zwischen der Konzentration des extrahierten Metalls, der Ligandenkonzentration und der Ligandenzahl. Sofern auch eine direkte Bestimmung der Solvensligandenzahl aus der stöchiometrischen Zusammensetzung der organischen Phase möglich ist, stimmt diese mit der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Bestimmung der Solvensligandenzahl überein. Dagegen konnte die Halogenid- bzw. Thiocyanatligandenzahl ausschließlich aus der stöchiometrischen Zusammensetzung der organischen Phase bestimmt werden, während alle Versuche, die anorganische Ligandenzahl mittels der aus dem Massenwirkungsgesetz folgenden Beziehung zwischen der Konzentration des extrahierten Metalls, der Ligandenkonzentration und der Ligandenzahl zu bestimmen, zu anderen Ligandenzahlen als den direkt bestimmten Ligandenzahlen führten. Im Gegensatz zur Solvensligandenzahl, die erwartungsgemäß genau dem Einfluß der Solvenskonzentration auf das Verteilungsgleichgewicht entspricht, indem sie mit dem Exponenten, mit dem die Solvenskonzentration in die Massenwirkungsgleichung eingeht, identisch ist, reicht also die anorganische Ligandenzahl zur quantitativen Beschreibung des Einflusses der anorganischen Ligandenkonzentration auf das Verteilungsgleichgewicht noch nicht aus. Dies geht z.B. aus der auf S.46-49 beschriebenen Versuchsreihe hervor. Hier nähert sich das stöchiometrische Verhältnis von Thiocyanat zu Hafnium in der organischen Phase mit fortschreitender Zurückdrängung der Blindextraktion an Thiocyanat immer mehr dem Wert 2. Dies ist ein eindeutiger Beweis dafür, daß die Thiocyanatligandenzahl des Hafniums in der extrahierten Verbindung gleich 2 ist. Dagegen hätte man aus der Abhängigkeit der Konzentration des extrahierten Hafniums von der Thiocyanat-

konzentration aufgrund des Massenwirkungsgesetzes auf die Thiocyanatligandenzahl 5 schließen müssen. Eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch wäre, daß die Thiocyanationen nicht nur direkt über das Verteilungsgleichgewicht an der Bildung des extrahierten Metall-Thiocyanat-Solvens-Addukts beteiligt sind, sondern darüber hinaus auch indirekt in der Weise, daß die Thiocyanationen bei der Bildung der extrahierbaren Metallspezies mitwirken. Um den Einfluß der Thiocyanatkonzentration auf das Verteilungsgleichgewicht quantitativ erfassen zu können und somit eine Verteilungskonstante zu erhalten, mit der man das Verteilungsgleichgewicht tatsächlich beherrscht, wäre die Kenntnis der in der wässrigen Phase zwischen Metallionen und Thiocyanationen sich abspielenden Gleichgewichte notwendig. Ein Versuch in dieser Richtung ist von Golub und Sergunkin⁶⁷⁾ unternommen worden, und zwar wollten sie die Zusammensetzung der aus Zirkon(IV)- und Hafnium(IV)-Ionen mit Thiocyanat-Ionen in wässriger Lösung gebildeten Komplexe sowie den prozentualen Anteil der jeweils vorliegenden Thiocyanat-Komplexe in Abhängigkeit von der Thiocyanatkonzentration nach dem Eichkurvenverfahren von Bjerrum bestimmen. Hierbei übersahen diese Autoren jedoch, daß zu den von ihnen gemessenen Extinktionen nicht nur die zu untersuchenden Zirkon- bzw. Hafniumthiocyanatkomplexe, sondern auch die Thiocyanationen beitrugen. Aber selbst wenn die Voraussetzung erfüllt gewesen wäre, daß die Eigenabsorption der Liganden gegenüber der Absorption der gebildeten Komplexe vernachlässigbar sein muß, so hatte die Anwendung des Bjerrum'schen Eichkurvenverfahrens in diesem Fall schon daran scheitern müssen, daß die Zirkon- und Hafnium-Ionen in schwach sauren wässrigen Lösungen nicht monomer, sondern mehr oder weniger polymerisiert vorliegen. Die genannten Autoren kamen zu dem Ergebnis, daß Zirkon(IV) und Hafnium(IV) in schwach sauren Lösungen eine Reihe von Komplexen der Zusammensetzung $\text{Me}(\text{SCN})_n^{4-n}$ bilden, wobei n mit zunehmender Thiocyanatkonzentration von 1 bis 8 ansteigt und der jeweils vorliegende prozentuale Anteil eines jeden dieser Komplexe angegeben werden kann.

Wegen der unzulässigen Voraussetzungen, unter denen das Bjerrum'sche Eichkurvenverfahren hier angewendet wurde, sind diese Untersuchungen nicht als Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte zwischen Zirkon(IV)- bzw. Hafnium(IV)-Ionen zu werten, und es bleibt nach wie vor unklar, welche Zirkon- bzw. Hafnium-Spezies in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Thiocyanationen in Gleichgewicht miteinander stehen.

Ebenso schwierig ist es, den Einfluß der Azidität auf die Verteilungsgleichgewichte formelmäßig auszudrücken. Die Gleichgewichtslage sämtlicher in dieser Arbeit behandelter Verteilungssysteme verschiebt sich bereits erheblich bei nur geringfügigen Änderungen der Azidität. Solange daher nicht auch die Azidität durch die Verteilungskonstante erfaßt wird, bleibt diese eine Funktion der Azidität, d.h. die Verteilungskonstante kann immer nur für eine bestimmte Azidität angegeben werden, während zu jeder anderen Azidität eine andere Verteilungskonstante gehört. Jedoch fehlt auch hier zu einer quantitativen Formulierung der dem Verteilungsvorgang entsprechenden Reaktionsgleichung die Kenntnis der in der wässrigen Phase jeweils vorliegenden Spezies. Die Angaben, die in der Literatur hierüber vorzufinden sind, sind sehr widerspruchsvoll. Die ersten diskutablen Untersuchungen über die in wässrigen Lösungen existierenden Zirkon(IV)-Spezies wurden im Jahr 1948 von Connick und McVey⁶⁸⁾ im Auftrage der US-Atomenergiekommission durchgeführt. Nach Durchsicht der bis dahin bekannten Literatur waren diese Autoren zu dem Schluß gekommen, daß die Formel auch nicht einer einzigen wässrigen Zirkon(IV)-Spezies eindeutig aufgeklärt worden war. Durch Verfolgung der Verteilung von Zirkon(IV) zwischen wässriger perchlorsaurer Lösung und benzolischer Thenoyltrifluoracetonlösung in Abhängigkeit von der Azidität kamen Connick und McVey zu dem Ergebnis, daß in 2 M Perchlorsäure bei niedrigen Zirkonkonzentrationen die durchschnittliche Zahl der an ein Zirkon(IV)-Ion gebundenen Hydroxid-Ionen zwischen 0 und 1 beträgt und ein

Gemisch der Spezies Zr^{4+} , ZrOH^{3+} und ZrO^{2+} vorliegt. In einer weiteren Arbeit⁶⁹⁾ verfolgten Connick und Reas die Verteilung von Zirkon(IV) zwischen wässriger perchlorsaurer Lösung und benzolischer Thenoyltrifluoracetonlösung in Abhängigkeit von der wässrigen Zirkonkonzentration und korrigierten das Ergebnis ihrer früheren Arbeit⁶⁸⁾ dahingehend, daß das Zirkon in 1 bis 2 m perchlorsaurer Lösung bei niedriger Zirkonkonzentration überwiegend monomer als unhydrolysiertes Zr^{4+} vorliegt. Weiter fanden Connick und Reas, daß Polymerbildung in 2 m Perchlorsäure bei einer Zirkonkonzentration von etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und in 1 m Perchlorsäure bei einer Zirkonkonzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l einsetzt. Sie nahmen an, daß, beginnend mit dem Dimeren, eine kontinuierliche Reihe von Polymeren existiert, wobei das Dimere zwischen drei und fünf Hydroxidgruppen enthalten sollte. Für die höheren Polymeren wurde die Formel $[\text{Zr}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n^{+n}$ angenommen. Im Gegensatz zu den Angaben von Connick und Reas kamen Lister und McDonald⁷⁰⁾ durch Ionenaustauschuntersuchungen zu dem Ergebnis, daß auch in stark perchlorsauren Lösungen kein unhydrolysiertes Zr^{4+} -Ion existiert. Daraufhin prüften Larsen und Wang⁷¹⁾ die Angaben über die in perchlorsauren Lösungen vorliegenden Zirkon- und Hafniumspezies mit Hilfe von Ionenaustauschversuchen und fanden, daß in 1 bis 2 m perchlorsauren Lösungen unhydrolysierte Me^{4+} -Ionen vorliegen. Im Gegensatz dazu stehen wiederum die Ergebnisse, die Johnson und Kraus⁶²⁾ durch Ultrazentrifugieren salzsaurer und perchlorsaurer Lösungen von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) erhalten haben. Danach liegen in 1 bis 2 m sauren Lösungen keine monomeren Spezies mit der Ladung +4, sondern trimere Spezies mit der Ladung +1 pro Metallatom vor. Weiter fanden Johnson und Kraus in dieser Untersuchung, daß der Polymerisationsgrad nach kleineren Aziditäten zunimmt und nach höheren Aziditäten abnimmt. So fanden sie, daß die untere Grenze des Polymerisationsgrades von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) in 5 m Salzsäure zwischen 1,2 und 1,8 liegt. Demgegenüber ergab die Röntgenstrukturanalyse des aus 9 m Salzsäure auskristallisierenden Zirkon(IV)- und Hafnium(IV)-Oxychlorids, daß es sich hier um tetramere Molekeln mit zwei positiven Ladungen pro Metallatom handelt⁷²⁾.

Naumann⁶⁴⁾ kam durch Untersuchung des Austauschverhaltens von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) in Chloridlösungen an Anioniten und Kationiten sowie durch Bestimmung der elektrolytischen Wanderungsrichtung des Zirkons und Hafniums bei steigender Salzsäurekonzentration zu folgendem Ergebnis: Bei niedriger Salzsäurekonzentration liegen positiv geladene monomere Spezies vor, die bei zunehmender Salzsäurekonzentration zunächst dimerisieren und in 8 m Salzsäure schließlich ladungslose tetramere Assoziate bilden. Weitere Erhöhung der Salzsäurekonzentration führt zur Bildung des Komplexes $\text{MeO}(\text{MeOCl}_4)$, in welchem ein Metallatom kationisch und das andere anionisch fungiert. Aufgrund einer kritischen Untersuchung hinsichtlich der Existenz des Zirkonyl-Ions ZrO^{2+} kamen Solovkin und Tsvetkova⁷³⁾ zu dem Schluß: "Es gibt keine Rechtfertigung für die Zirkonyltheorie". Trotzdem liest man in der Literatur und teilweise auch in den neuesten chemischen Lehrbüchern immer noch von Titanyl-Ionen TiO^{2+} , Zirkonyl-Ionen ZrO^{2+} und Hafnyl-Ionen HfO^{2+} in wässriger Lösung. Griffith und Wickins⁷⁴⁾ untersuchten die Ramanspektren salzsaurer und perchlorsaurer Zirkon(IV)-Lösungen. Sie fanden keine der Spezies ZrO^{2+} zuzuordnende Linien und kamen zu der Annahme, daß Zirkon(IV) in konzentrierter Salzsäure als ZrCl_6^{2-} und in Perchlorsäure als $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ vorliegt. Während man also lediglich über den Festzustand aufgrund von Röntgenstrukturanalysen⁷²⁾ tatsächlich etwas Definitives weiß, zeigt diese verwirrende Übersicht, daß von einem schlüssigen Beweis für irgendeine Spezies der IVA-Gruppenelemente in wässriger Lösung nicht die Rede sein kann. Infolgedessen kann man auch nichts Definitives aussagen über die Gleichgewichte in wässriger Lösung, an denen Protonen beteiligt sind, und es ist aus diesem Grunde nicht möglich, den Einfluß der Protonen auf die in dieser Arbeit untersuchten Verteilungsreaktionen quantitativ zu formulieren.

E. Zusammenfassung

1. Die Verteilung der Halogenide einschließlich der Thiocyanate von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) zwischen Wasser und sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln (Tributylphosphat, Cyclohexanon und Isobutylmethylketon) kann nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen. Bei dem einen Mechanismus steigt die Extrahierbarkeit mit abnehmender Azidität, bei dem anderen mit zunehmender Azidität der wässrigen Phase.
2. Bei niedriger Azidität steigt die Extrahierbarkeit der Halogenide von Zirkon(IV) und Hafnium(IV) in der Reihenfolge Chlorid < Bromid < Jodid < Thiocyanat. Dementsprechend sind die Chloride, Bromide und Jodide nur mit Tributylphosphat extrahierbar, während die Thiocyanate auch mit den weniger aktiven Solventien Cyclohexanon und Isobutylmethylketon praktisch vollständig extrahierbar sind. Die aus thiocyanathaltiger Lösung extrahierte Zirkon- bzw. Hafnium-Verbindung enthält Metall, Thiocyanat und Solvens im Verhältnis 1:2:2. Aus der Feststellung, daß die extrahierten Verbindungen nicht monomer sind, wird gefolgert, daß sauerstoffverbrückte Polymere mit der Verhältnisformel $\text{MeO}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{S}$ (Me=Metall, S=Solvens) vorliegen. Die aus jodidhaltiger Lösung extrahierte Zirkon- bzw. Hafnium-Verbindung enthält Metall und Jodid ebenfalls im Verhältnis 1:2. Die Solvensligandenzahl dieser Verbindung sowie die Zusammensetzung der aus bromid- und chloridhaltiger Lösung extrahierten Verbindungen ist wegen der zur Verteilung erforderlichen hohen Ligandenüberschüsse nicht bestimmbar. Es ist aber anzunehmen, daß diese Verbindungen analog zusammengesetzt sind wie das Zirkon- bzw. Hafniumthiocyanat-Solvensaddukt.

3. Bei hoher Azidität ist eine Verteilung nur mit Tributylphosphat zu beobachten. Die Reihenfolge der Extrahierbarkeit ist hier umgekehrt: Aus stark salzsaurer Lösung sind Zirkon(IV) und Hafnium(IV) mit Tributylphosphat praktisch vollständig, aus stark bromwasserstoffsaurer Lösung nur noch teilweise und aus stark jodwasserstoffsaurer Lösung überhaupt nicht mehr extrahierbar. Die Extrahierbarkeit aus stark saurer Thiocyanatlösung wurde wegen der Instabilität der Thiocyansäure nicht untersucht. Die aus stark salzsaurer Lösung extrahierte Zirkon- bzw. Hafniumverbindung enthält Metall, Chlorid und Tributylphosphat im Verhältnis 1:4:2. Es wird angenommen, daß in stark saurer Lösung das Addukt aus Tributylphosphat und Saure das aktive Solvens darstellt und daß die extrahierte Verbindung die Formel $\text{Me}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 \cdot 2(\text{TBP} \cdot \text{HCl})$ besitzt. Die aus stark bromwasserstoffsaurer Lösung extrahierte Verbindung enthält ebenfalls 2 Tributylphosphat-Molekeln pro Metallatom, jedoch scheint die Zahl der Bromid-Ionen pro Metallatom nur 3 zu sein.
4. Bei der Extraktion als Chlorid und Bromid aus stark saurer Lösung sind die Verteilungskoeffizienten des Zirkons um den Faktor 5 bis 10 größer als die des Hafniums. Bei der Extraktion der Chloride, Bromide und Jodide aus schwach saurer Lösung sind die Verteilungskoeffizienten des Zirkons nur noch ganz geringfügig größer als die des Hafniums, d. h. die Trennfaktoren sind nur noch wenig größer als 1. Bei der Extraktion der Thiocyanate aus schwach saurer Lösung sind dagegen die Verteilungskoeffizienten des Hafniums um den Faktor 5 bis 10 größer als die des Zirkons. Dies kann mit der Beobachtung erklärt werden, daß Zirkon(IV) mit abnehmender Azidität stärker zur Polymerbildung neigt als Hafnium(IV).
5. Zusatz von Sulfat-Ionen setzt die Extrahierbarkeit des Zirkons stärker herab als die des Hafniums. Daher werden die Trennfaktoren durch Zusatz von Sulfat-Ionen bei der

Extraktion aus stark saurer Lösung kleiner und bei der Extraktion aus schwach saurer Lösung größer. Diese Tatsache findet ihre Erklärung durch die gegenüber Hafnium(IV) stärkere Tendenz von Zirkon(IV) zur Bildung von Sulfato-Komplexen.

6. Die aus starker Salzsäure mit Tributylphosphat extrahierte Titan(IV)-Verbindung enthält ebenfalls wie die unter analogen Bedingungen extrahierte Zirkon(IV)- und Hafnium(IV)-Verbindung Metall, Chlorid und Tributylphosphat im Verhältnis 1:4:2. Die Verteilungskoeffizienten des Titans sind aber um etwa vier Zehnerpotenzen kleiner als die des Zirkons und Hafniums.
7. Eine Bestimmung der den untersuchten Verteilungsreaktionen entsprechenden Verteilungskonstanten ist wegen der mangelnden Kenntnis der in der wässrigen Phase jeweils vorliegenden Metallionen-Spezies und der nicht bekannten Aktivitäten in beiden Phasen nicht möglich.

F. Literaturverzeichnis

- 1) Hönigschmid, O. u. E. Zintl: Ber. 58, 454 (1925)
- 2) Fischer, W., N. Dietz u. O. Jübermann: Naturwissenschaften 25, 348 (1937)
- 3) Fischer, W. u. R. Bock: Z. Anorg. Allgem. Chem. 249, 146 (1942)
- 4) Fischer, W. u. W. Chalybaeus: Z. Anorg. Allgem. Chem. 255, 79 (1947)
- 5) Fischer, W., W. Chalybaeus u. M. Zumbusch: Z. Anorg. Allgem. Chem. 255, 277 (1948)
- 6) Fischer, W., K.-J. Bramekamp, M. Klinge u. H.-P. Pohlmann: Z. Anorg. Allgem. Chem. 329, 44 (1964)
- 7) Peppard, D. F., G. W. Mason u. M. V. Gergel: J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 370 (1957)
- 8) Köpselmann, R., M. Beer, S. Niese u. D. Naumann: Extraktive Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe, Berlin: Akademie-Verlag 1960
- 9) Rydberg, J. u. B. Bernström: Acta Chem. Scand. 11, 86 (1957)
- 10) Carlson, G.: Svensk Kem. Tidskr. 70, 55 (1958)
- 11) Day, R. u. R. Stoughton: J. Am. Chem. Soc. 72, 5662 (1950)
- 12) Glückauf, E. u. H. A. C. McKay: Trans. Faraday Soc. 47, 437 (1951)
- 13) Siddal, T.: J. Am. Chem. Soc. 81, 4176 (1959)
- 14) Dyrssen, D. u. L. Kuca: Acta Chem. Scand. 14, 1945 (1960)
- 15) Hahn, H. u. E. van der Wall: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 191 (1964)
- 16) Irving, H. u. D. Edgington: J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 169 (1961)
- 17) Dyrssen, D. u. L. D. Hay: Acta Chem. Scand. 14, 1100 (1960)

- 18) Fischer, W., G. Braune, W. Dietz, O. Jübermann, G. Krause, K.-E. Niemann u. G. Siekemeier: *Angew. Chem.* 66, 317 (1954)
- 19) Bock, R.: *Z. Anal. Chem.* 133, 110 (1951)
- 20) Melnick, L. M., H. Freiser u. H. F. Beeghly: *Anal. Chem.* 25, 856 (1953)
- 21) Irving, H. M. u. F. J. C. Rossotti: *Analyst* 77, 801 (1952)
- 22) Specker, H., M. Cremer u. E. Jackwerth: *Angew. Chem.* 71, 492 (1959)
- 23) Specker, H. u. G. Hövermann: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 316, 247 (1962)
- 24) Specker, H., G. Werding u. G. Schiewe: *Z. Anal. Chem.* 206, 161 (1964)
- 25) Arend, K.-H. u. H. Specker: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 333, 18 (1964)
- 26) Specker, H. u. W. Pappert: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 341, 287 (1965)
- 27) Kettrup, A.: *Dissertation* (1966), Münster
- 28) Specker, H. u. E. Jackwerth: *Z. Anal. Chem.* 167, 416 (1959)
- 29) Bent, H. u. C. French: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 568 (1941)
- 30) Huffman, E. H. u. L. J. Beaufait: *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3179 (1949)
- 31) Asmus, E., U. Hinz, K. Ohls u. W. Richly: *Z. Anal. Chem.* 178, 104 (1960/61)
- 32) Specker, H.: *Z. Anal. Chem.* 197, 109 (1963)
- 33) Cheng, K. L.: *Talanta* 2, 61 (1959)
" 3, 81 (1959)
- 34) Yoe, J. H. u. A. R. Armstrong: *Anal. Chem.* 19, 100 (1947)
- 35) Rigg, T. u. H. A. Wagenbauer: *Anal. Chem.* 33, 1347 (1961)
- 36) Moore, F. L.: *Anal. Chem.* 28, 997 (1956)
- 37) Moore, F. L.: *Anal. Chem.* 29, 1660 (1957)
- 38) Rolf, R.F.: *Anal. Chem.* 33, 125 (1961)
- 39) Young, J. P. u. J. C. White: *Talanta* 1, 263 (1958)
- 40) Ishimori, T., H. Umesawa u. K. Watanabe: *J. At. Energy Soc. Japan* 1, 11 (1959)

- 41) Levitt, A. E. u. H. Freund: J. Am. Chem. Soc. 78, 1545 (1956)
- 42) Yagodin, G. A., G. E. Kaplan, O. A. Mostovaya, S. D. Moiseev u. L. P. Dmitrieva: Zh. Neorgan. Khim. 8, 1937 (1963)
- 43) Yagodin, G. A., A. M. Chekmarev u. L. M. Vladimirova: Zh. Neorgan. Khim. 11, 305 (1966)
- 44) Grimes, W. R.: Rep. TLD-273, Oak Ridge (1950), Paper 1, p. 5
- 45) Fischer, W., H. Heitsch u. G. Otto: DBP 1010061 (1955)
- 46) Hoshino, Y.: Japan Analyst 11, 1032 (1962)
- 47) Motov, D. L. u. T. G. Leshtaeva: Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedinii, Tsvetn. Met. 1, 121 (1963)
- 48) Isaac, N. u. R. de Witte: Energie Nucl. 1, 71 (1957)
- 49) Mostovaya, O. A. u. G. A. Yagodin: Zh. Prikl. Khim. 33, 2459 (1960)
- 50) Fischer, W., H.-P. Pohlmann u. K. Adam: Z. Anorg. Allgem. Chem. 328, 252 (1964)
- 51) Sinegribova, O. A. u. G. A. Yagodin: Zh. Neorgan. Khim. 10, 1250 (1965)
- 52) Irving, H., F. J. C. Rossotti u. R. P. J. Williams: J. Chem. Soc. 1955, 1906
- 53) De, A. K. u. M. S. Rahaman: Anal. Chim. Acta 31, 81 (1964)
- 54) Gorican, H. u. D. Grdenic: Anal. Chem. 36, 330 (1964)
- 55) Susic, M. V.: Bull. Inst. Nucl. Sci. "Boris Kidrich" 13, 41 (1962)
- 56) Vanossi, R.: Anales Asoc. Quim. Arg. 32, 5 (1944)
- 57) Young, J. P. u. J. C. White: Anal. Chem. 31, 393 (1959)
- 58) Namiki, M., Y. Kakita u. H. Goto: Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A, 14, 239 (1962)
- 59) Kletenik, J. B.: Zh. Analit. Khim. 17, 1063 (1962)
- 60) Startsey, V. N., E. I. Krylov u. J. A. Kowmin: Zh. Neorgan. Khim. 11, 2312 (1966)
- 61) Mostovaya, O. A., T. V. Momot u. G. A. Yagodin: Zh. Neorgan. Khim. 9, 1280 (1964)

- 62) Johnson, J. S. u. K. A. Kraus: J. Am. Chem. Soc. 78, 3937 (1956)
- 63) Fischer, W., B. Deierling, H. Heitsch, G. Otto, H.-P. Pohlmann u. K. Reinhardt: Angew. Chem. 78, 19 (1966)
- 64) Naumann, D.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 309, 37 (1961)
- 65) Rumpf, M. E.: Ann. Chim. 8, 527 (1937)
- 66) Fischer, W. u. W. Seidel: Z. Anorg. Allgem. Chem. 247, 384 (1941)
- 67) Golub, A. M. u. W. N. Sergunkin: Zh Neorgan. Khim 11, 770 (1966)
- 68) Connick, R. E. u. W. H. McVey: J. Am. Chem. Soc. 71, 3182 (1949)
- 69) Connick, R. E. u. W. H. Reas: J. Am. Chem. Soc. 73, 1171 (1951)
- 70) Lister, B. A. J. u. L. A. McDonald: J. Chem. Soc. 1952, 4315
- 71) Larsen, E. M. u. P. Wang: J. Am. Chem. Soc. 76, 6223 (1954)
- 72) Clearfield, A. u. P. A. Vaughan: Acta Cryst. 9, 555 (1956)
- 73) Solovkin, A. S. u. S. V. Tsvetkova: Russ. Chem. Rev. 31, 655 (1962)
- 74) Griffith, W. P. u. T. D. Wickins: J. Chem. Soc. A 1967, 675

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit wurden unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. S p e c k e r im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund in der Zeit vom 1. April 1964 bis 31. Dezember 1966 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. S p e c k e r, danke ich herzlich für alle Anregungen und seine mir stets gewährte freundliche Unterstützung.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. H. K a i s e r, danke ich für die Erlaubnis, die Räume und Einrichtungen des Instituts zu benutzen.

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 10. Januar 1933 in Gladbeck als Sohn des Diplom-Bergingenieurs Eugen Lennemann und seiner Ehefrau Elfriede, geb. Garmatter, geboren. 1939 zogen meine Eltern nach Bochum-Gerthe. Dort besuchte ich von 1939 bis 1943 die Volksschule und anschließend die Heinr. v. Kleist-Oberschule. Nach bestandener Reifeprüfung im Februar 1953 begann ich das Chemiestudium an der Universität Münster. Hier bestand ich im Mai 1958 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und setzte das Chemiestudium an der Technischen Hochschule Stuttgart fort. Nach Abschluß der Diplomarbeit, die unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Krebs im anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart durchgeführt wurde, legte ich im März 1964 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seit April 1964 bin ich im Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Specker beschäftigt.

Foto - Druck
Chemoprint^{OHG}
Gießen